

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Physique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Julien CORDEIRO

Thèse dirigée par **David Peyrade**

préparée au sein du **Laboratoire des Technologies de la Microélectronique**

dans l'**École Doctorale de Physique de Grenoble**

Assemblage thermodynamique de suspensions colloïdales : Applications en nanophotonique et plasmonique 3D

Thèse soutenue publiquement le **13 février 2014**,
devant le jury composé de :

Serge Ravaine

Centre de Recherche Paul Pascal, Rapporteur

Pascal Royer

Institut Charles Delaunay, Rapporteur

Christian Girard

Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales, Examineur

Marie-Noëlle Séméria

Direction de la Recherche Technologique du CEA, Examinatrice

David Peyrade

Laboratoire des Technologies de la Microélectronique, Directeur de thèse

Emmanuel Picard

Laboratoire Silicium, Nanoélectronique, Photonique et Structures, Invité



Remerciements

J'aimerais dans un premier temps remercier l'ensemble des membres de mon jury de thèse, Pascal Royer, Serge Ravaine, Christian Girard et Marie-Noëlle Séméria, pour avoir accepté d'évaluer mes travaux et pour les nombreuses idées qu'ils ont pu partager lors de notre discussion.

Je remercie Olivier Joubert et Jumana Boussey pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire, et m'avoir ainsi permis de réaliser ces 3 années de recherche.

Que serait un thésard sans une équipe de recherche compétente? Je tiens donc à dire un grand merci à l'ensemble des membres de l'équipe BioColloNa, récemment rebaptisée Micro-Nanotechnologies pour la Santé :

- Tout d'abord David Peyrade notre chef d'équipe qui a su m'accorder sa confiance depuis mon stage de M2, et surtout grâce à qui nous avons pu débiter le projet Smart Force, qui j'en suis sûr sera une grande et belle aventure ;
- Kevin pour sa bonne humeur à toute épreuve, et surtout pour l'énergie qu'il a su accorder à ce projet ;
- Tatiana bien évidemment pour m'avoir accueilli dans les meilleures conditions possibles et m'avoir fait découvrir cette thématique de recherche ;
- Olivier qui a su m'aiguiller tout au long de ma thèse et en partie grâce à qui j'ai pu mener à bien ces travaux ;
- Thibault pour les petits coups de main réguliers et surtout pour toutes les rencontres extra-professionnelles ;
- Clarisse pour nous avoir régalié avec ses gâteaux du lundi matin, et à qui je souhaite bon courage pour la rédaction ;
- Michel mon "compagnon de route" avec qui j'ai partagé les moments de joie mais également de galère au cours de ces 3 années.

Ainsi que Alice, Marc, Mathieu, Guillaume pour les échanges d'idées et les différentes contributions qu'ils ont pu apporter à ces travaux.

Je remercie également l'ensemble des étudiants que j'ai encadré et qui ont su se donner à fond durant leurs stages respectifs : Samia, Fabien, Eliott et Airidas.

Un grand merci également à nos super-secrétaires qui ont su faire de notre quotidien administratif un jeu d'enfant.

Je tiens aussi à remercier les membres du laboratoire SiNaPS, qui a fini par devenir mon laboratoire d'adoption :

- Emmanuel Hadji qui a cru en notre projet dès le début et qui nous a donné les moyens techniques de réussir ;
- Éric pour le temps, souvent précieux, qu'il a su me consacrer concernant l'électronique ;
- Claude pour nos interactions dans le domaine colloïdale et pour les sorties ski ;
- Manu avec qui j'ai passé de superbes moments à bricoler nos différents prototypes, et qui a joué un rôle majeur durant la dernière année de thèse.

Je remercie de plus mes amis qui m'ont accompagné au cours de ces 3 années. Ceux qui ont également vécu cette expérience : Maxime, Christophe, Caterina, Antoine ; mais aussi ceux pour qui ce que je racontais était parfois du charabia : Jérémy, Johanna, Guillaume.

J'aimerais finalement remercier mes parents qui ont toujours cru en moi (même si pour eux la science est un domaine bien lointain) et grâce à qui j'ai pu arriver jusqu'ici. Und nicht zuletzt, ein großes Danke an meine liebe Sophie, die mich in diesen drei Jahren begleitet hat.

Résumé : De par leur petite taille et suivant leur nature, les micro et nanoparticules colloïdales présentent de nouvelles propriétés physiques, tout particulièrement dans le domaine de l'optique (guidage et focalisation sub-longueur d'onde, propagation de plasmons, émission monochromatique...). Toutefois la synthèse chimique de ces micro/nano-objets étant principalement réalisée en phase aqueuse, il devient nécessaire de développer des technologies pour surpasser leur mouvement aléatoire dans le liquide et permettre leur positionnement et leur organisation sur une surface de façon déterministe. Les méthodes d'assemblage par forces de capillarité, consistant à contrôler l'évaporation d'une goutte de suspension colloïdale sur un substrat lithographié, font partie des outils les plus prometteurs. Depuis plusieurs années notre équipe a développée un banc expérimental basé sur l'assemblage thermodynamique par forces de capillarité en milieu confiné. Cette technique a permis la réalisation de structures planaires à base de nano- et micro-particules diélectriques ou métalliques pour mener des études optiques (couplage plasmonique, nanojet photonique...). Néanmoins, un des défis reste la maîtrise de cette technologie pour l'élaboration de structures tri-dimensionnelles diélectriques ou métalliques.

C'est dans cette perspective que nous avons développé une technologie permettant la réalisation et le transfert d'architectures 3D de taille et de forme variées, à base de nanoparticules. Deux types d'architectures ont été réalisées : des architectures métalliques constituées de nanoparticules d'or (de diamètre 100 nm), et des structures diélectriques à l'aide d'un mélange de particules de polystyrène fluorescentes (diamètre 100 nm).

Les propriétés plasmoniques des architectures métalliques ont été étudiées en champ lointain par spectroscopie de diffusion et par luminescence à deux photons. L'influence des caractéristiques structurales des objets sur leur réponse optique a ainsi pu être évaluée. L'effet dû à la structuration en trois dimensions a également été observé sur la réponse en champ proche optique.

Les architectures diélectriques présentent quant à elles un potentiel en tant qu'émetteurs polychromatiques dans la gamme spectrale du visible. Une étude spectroscopique de mélanges de particules de trois couleurs différentes (bleu, vert et rouge) a été réalisée afin de déterminer les propriétés spectrales et chromatiques de tels objets, et ainsi donner naissance à une émission polychromatique blanche localisée sur un substrat de silicium.

Finalement une approche tout à fait originale a été abordée afin d'utiliser la technique d'assemblage par forces de capillarité en tant que méthode de détection ultra-sensible. Une preuve de concept a alors été obtenue à l'aide de suspensions colloïdales de nanoparticules d'or.

Mots clés : Nanofabrication, assemblage par force de capillarité, colloïdes, plasmonique, tri-dimensionnel, photonique

Thermodynamic assembly of colloidal suspensions : applications in 3D nanophotonics and plasmonics

Abstract : By their small size and according to their nature, colloidal micro and nano-particles exhibit novel physical properties, especially in the field of optics (subwavelength guiding and focusing, plasmon propagation, monochromatic emission...). However, the chemical synthesis of these micro/nano-objects being mainly carried out in aqueous phase, makes it necessary to develop technologies to overcome their random motion in the liquid phase and allow their deterministic positioning and organization on a surface. The capillary assembly methods, consisting in controlling the evaporation of a colloidal droplet on a lithographed substrate, are among the most promising tools. For several years our team has developed a test bench based on the thermodynamic capillary force assembly in a confined environment. This technique has allowed the realization of planar structures based on dielectric or metallic nano- and micro-particles to conduct optical studies (plasmonic coupling, photonic nano-jet...). Nevertheless, one of the remaining challenges is the development of three-dimensional dielectric or metallic structures with the capillary force assembly technique.

In this context we have developed a technology for the realization and the transfer of 3D nanoparticles architectures of various sizes and shapes. Two types of architectures have been created : metallic architectures made of gold nanoparticles (100 nm in diameter), and dielectric structures of fluorescent polystyrene particles (100 nm in diameter).

The plasmonic properties of the metallic architectures have been studied in far field by scattering spectroscopy and two-photon luminescence. The influence of the structural characteristics of these objects on their optical response could thus be assessed. The effect of the three-dimensional structure has also been observed on the near field optical response.

The dielectric architectures present a potential as polychromatic emitters in the visible spectral range. A spectroscopic study of particle mixtures of three different colors (blue, green and red) was performed to determine the spectral and chromatic properties of such objects, and thus give rise to a white polychromatic emission localized on a silicon substrate.

Finally, a completely original approach to use the technique of capillary force assembly as an ultra- sensitive detection method was discussed. A proof of concept was then obtained using colloidal suspensions of gold nanoparticles.

Keywords : Nanofabrication, capillary force assembly, colloids, plasmonics, three-dimensional, photonics

Table des matières

Introduction	1
1 État de l'art	3
1.1 Rappels sur les suspensions colloïdales	4
1.1.1 Définition	4
1.1.2 Physique des suspensions colloïdales	5
1.2 État de l'art des méthodes d'assemblage par évaporation	8
1.2.1 Fabrication de réseaux auto-organisés	9
1.2.2 Réalisation de structures colloïdales discrètes	17
1.3 L'assemblage par forces de capillarité assisté par convection forcée, au LTM	29
1.3.1 Principe de l'assemblage par forces de capillarité	30
1.3.2 Descriptif du banc d'assemblage développé au LTM	32
1.3.3 Bibliothèque d'objets assemblés	37
1.4 Les particules colloïdales dans le domaine de l'optique	40
1.4.1 Propriétés optiques des particules colloïdales	40
1.4.2 Exemples d'applications des particules colloïdales en optique	47
1.5 Conclusion	56
2 Structures plasmoniques tri-dimensionnelles	59
2.1 Réalisation de structures 3D	60
2.1.1 Procédé de fabrication de structures colloïdales tri-dimensionnelles	60
2.1.2 Étude structurale des architectures tri-dimensionnelles	64
2.2 Spectroscopie de diffusion	68
2.2.1 Banc de micro-spectroscopie localisée	69
2.2.2 Reproductibilité et caractéristique du spectre	70
2.2.3 Modélisation FDTD	71
2.2.4 Influence de la géométrie de l'architecture	74
2.2.5 Effet de la polarisation sur la réponse optique	77
2.3 Luminescence à deux photons	80
2.3.1 Principe physique et mise en place expérimentale	80
2.3.2 Cartographie du signal TPL	81
2.4 Conclusion	86
3 Sources localisées de lumière blanche	89
3.1 Principe d'une source locale de lumière blanche	90
3.1.1 Qu'est-ce qu'un émetteur blanc localisé ?	90
3.1.2 Les technologies disponibles	90
3.1.3 Le choix des fluorophores comme sources de lumières	90
3.1.4 Les nanoparticules colloïdales comme briques de base	91
3.2 Réalisation des émetteurs blancs	93
3.2.1 Fabrication des sources localisées	93
3.2.2 Caractéristiques structurales des sources fabriquées	98
3.3 Spectroscopie de fluorescence	100

3.3.1	Banc de spectroscopie	100
3.3.2	Étude préliminaire des propriétés optiques des nanoparticules de polystyrène	101
3.3.3	Spectre d'émission et diagramme de chromaticité des sources locales	117
3.4	Conclusion	121
4	Preuve de concept d'une méthode de détection par assemblage capillaire	123
4.1	État de l'art des techniques actuelles et potentiel de la CFA	125
4.1.1	État de l'art des techniques de détection	125
4.1.2	Potentiel théorique de l'assemblage capillaire	128
4.2	Validation du concept sur des nanoparticules d'or	129
4.2.1	Préparation des substrats d'assemblage	130
4.2.2	Détermination des meilleurs paramètres d'assemblage	131
4.2.3	Influence de la surface des motifs	133
4.2.4	Influence de la distance front/motifs	134
4.2.5	Effet de la concentration en particules sur le taux de remplissage	136
4.3	Extension à des solutions plus complexes	140
4.3.1	Préparation de la suspension colloïdale	141
4.3.2	Assemblage de la suspension binaire	141
4.3.3	Résultats obtenus	142
4.4	Conclusion	145
	Conclusions et perspectives	147
	Bibliographie	155

Introduction

En quelques années les nanomatériaux sont devenus des objets indispensables dans les laboratoires de recherche du fait de l'éventail de propriétés nouvelles qu'ils proposent, comparés aux matériaux massifs. Que ce soit pour leurs propriétés catalytiques, optiques, magnétiques, chimiques, ces matériaux ont suscité un engouement spectaculaire dans des domaines aussi variés que l'optique, l'électronique, la biologie, ou bien l'énergie. Leurs propriétés étant directement liées à leur échelle de taille, l'un des enjeux majeurs de ces dernières années a bien évidemment été la maîtrise des procédés de fabrication de ces nanomatériaux.

Actuellement deux approches totalement différentes s'opposent. La première dite descendante consiste à dégrader un matériau massif de façon à le structurer à l'échelle nanométrique. Cette approche est principalement issue des technologies de la microélectronique et se résume en grande partie à l'utilisation de techniques de lithographie (optique, électronique). Plus récemment d'autres méthodes telles que la nano-impression ou l'utilisation de faisceaux d'ions focalisés ont vu le jour pour tenter d'atteindre des résolutions ultimes. Toutefois même si ces méthodes répondent parfaitement aux besoins de la microélectronique, elles restent très lourdes à mettre en oeuvre et nécessitent de nombreuses étapes.

La seconde approche est quant à elle dite montante car elle repose sur l'auto-organisation de briques de bases de très faible dimension telles que des molécules ou des atomes. Parmi les méthodes faisant appel aux atomes, on retrouve les techniques de croissance de couches minces comme le dépôt chimique en phase vapeur ainsi que les techniques dérivées, permettant la croissance d'objets uni-directionnels. En ce qui concerne l'utilisation de molécules, on peut citer une méthode actuellement en plein essor comme méthode alternative dans le domaine de la microélectronique, celles des copolymères à blocs. Finalement une des techniques la plus répandue et qui s'applique aussi bien aux atomes qu'aux molécules est la synthèse colloïdale. Ce domaine permet de fabriquer des objets nano- et micro-métriques de toutes formes et à partir de nombreux matériaux. Toutefois ces objets sont contraints d'être maintenus dans un milieu liquide.

Ainsi dans certains domaines comme l'optique, la nécessité d'avoir recours à des matériaux bien spécifiques tels les métaux, les diélectriques ou les semi-conducteurs, sous forme cristalline et parfois de géométrie sphérique a alors poussé les chercheurs à développer des méthodes permettant de manipuler les entités colloïdales. Cette effervescence a donné naissance au domaine de l'assemblage colloïdal. Ce dernier tire parti des deux approches, puisqu'il utilise les surfaces structurées de la voie descendante afin de contrôler l'auto-organisation des objets de la voie montante. Il devient alors possible de positionner et d'organiser les objets colloïdaux de façon déterministe afin de fabriquer des composants aux propriétés modulables. Toutefois l'un des défis reste le contrôle de la structuration en trois dimensions.

Ces travaux de thèse ont donc pour objectif principal d'adapter la méthode d'assemblage colloïdale développée au laboratoire pour aboutir à la structuration de nanoparticules en géométrie tri-dimensionnelle. Pour cela, deux champs d'application seront explorés, ils concernent les architectures plasmoniques d'une part et les émetteurs photoniques d'autre

part. De plus, une application tout à fait originale de la méthode d'assemblage sera proposée dans le domaine de la détection ultra-sensible.

Le chapitre 1 introduit de façon générale le domaine des particules colloïdales en détaillant la nature de ces systèmes ainsi que les forces qui gouvernent leur mouvement. Un état de l'art des méthodes d'assemblage basées sur les forces de capillarité est ensuite présenté. Puis le procédé d'assemblage développé au laboratoire est détaillé d'un point de vue physique et expérimental. Ces performances sont ensuite évaluées afin de le comparer aux méthodes similaires proposées dans la littérature. Finalement les propriétés optiques des particules métalliques et diélectriques sont présentées et mises en valeur par de nombreuses applications dans des domaines variés.

Le chapitre 2 présente le protocole expérimental développé dans le but de réaliser des structures colloïdales en trois dimensions à base de nanoparticules métalliques. Une étude structurale est alors effectuée afin d'évaluer la versatilité de ce procédé en terme de dimensions et de formes d'objets fabriqués. Le comportement optique de ces structures est ensuite étudié par des mesures de spectroscopie de diffusion en champ lointain, appuyées par des simulations FDTD de la réponse en champ proche. Enfin les résultats des mesures de luminescence à deux photons réalisées par le CEMES sont également présentés afin de montrer tout le potentiel des structures 3D dans le remodelage en champ proche du mode plasmon généré.

Le chapitre 3 s'intéresse à la fabrication de structures à base de nanoparticules diélectriques fluorescentes. Le protocole expérimental mis au point dans le chapitre précédent est adapté à l'assemblage sur substrats mous de faible énergie de surface afin de permettre le transfert des structures colloïdales sur des substrats quelconques. Après avoir évalué l'efficacité de cette méthode, les propriétés de fluorescence des particules diélectriques sont présentées après évaporation en espace libre, puis après assemblage sous forme de structures 3D. L'accent est finalement mis sur l'utilisation de ces structures colloïdales en tant que sources locales de lumière blanche.

Le chapitre 4 se démarque du reste de la thèse car il se propose d'utiliser l'assemblage capillaire d'une façon tout à fait originale encore jamais présentée à notre connaissance. Ainsi l'assemblage capillaire ne sera plus utilisé comme méthode de fabrication d'objet colloïdaux mais comme outil de détection ultra-sensible. Après avoir introduit les principes de base de ce nouvel outil nous évaluerons ses performances sur des suspensions modèles à base de nanoparticules d'or, mais également sur des suspensions plus complexes composées de plusieurs entités colloïdales.

État de l'art

Sommaire

1.1	Rappels sur les suspensions colloïdales	4
1.1.1	Définition	4
1.1.2	Physique des suspensions colloïdales	5
1.2	État de l'art des méthodes d'assemblage par évaporation	8
1.2.1	Fabrication de réseaux auto-organisés	9
1.2.2	Réalisation de structures colloïdales discrètes	17
1.3	L'assemblage par forces de capillarité assisté par convection forcée, au LTM	29
1.3.1	Principe de l'assemblage par forces de capillarité	30
1.3.2	Descriptif du banc d'assemblage développé au LTM	32
1.3.3	Bibliothèque d'objets assemblés	37
1.4	Les particules colloïdales dans le domaine de l'optique	40
1.4.1	Propriétés optiques des particules colloïdales	40
1.4.2	Exemples d'applications des particules colloïdales en optique	47
1.5	Conclusion	56

Dans ce chapitre il va être question des nano- et micro-particules sous forme colloïdale. Après un bref rappel de la définition d'une suspension colloïdale, nous verrons quelles sont les forces qui régissent le mouvement des particules dispersées dans une phase liquide. Nous essaierons alors de déterminer quelles sont celles qu'il peut être intéressant de maîtriser pour pouvoir manipuler ces objets.

Dans un second temps les méthodes de fabrication de structures colloïdales basées sur l'utilisation des forces de capillarité seront présentées. Ces méthodes seront regroupées en deux catégories selon si elles font appel à une action mécanique ou non. Nous verrons alors l'étendue des structures qu'il est possible de réaliser à partir de telles techniques.

La méthode d'assemblage développée depuis quelques années au laboratoire sera ensuite présentée. Son principe physique ainsi que sa mise en oeuvre expérimentale sera détaillée.

Finalement les propriétés physiques des particules métalliques et diélectriques seront abordées d'un point de vue de l'optique. Des exemples d'applications de ces propriétés exceptionnelles seront présentées dans divers domaines tels que la détection ultra-sensibles ou l'élaboration de sources de lumière.

1.1 Rappels sur les suspensions colloïdales

1.1.1 Définition

Les dispersions colloïdales sont des systèmes très étudiés à l'heure actuelle dans le domaine de la recherche scientifique du fait de leur petite taille, de leur diversité de matériaux et des propriétés physiques qui leur sont propres. D'un point de vue général une **dispersion colloïdale** peut être définie comme une **phase dispersée dans un milieu de dispersion**. Ces deux phases peuvent être à la fois solides, liquides ou gazeuses. Toutefois le système le plus souvent rencontré, et celui qui va nous intéresser par la suite, est la **suspension colloïdale**. Cette dernière est constituée de **particules solides dispersées dans un milieu liquide**.

En règle générale la phase liquide est aqueuse et varie très peu, on retrouve souvent de l'eau, avec ou sans surfactant, des tampons (pour les objets biologiques), ou le milieu de synthèse des particules. En revanche en ce qui concerne la **phase dispersée**, une **multitude d'objets peut être considérée**, que ce soit en terme de **matériau**, de **taille** mais aussi de **forme**. La figure 1.1 donne un aperçu de la gamme de taille sur laquelle s'étendent les particules colloïdales. **La taille de ces objets varie entre le nanomètre et la centaine de micromètres**. On distingue alors deux grandes familles d'objets, celle des **particules synthétiques** et celle de leurs homologues **biologiques**. En effet la majorité des objets biologiques étant dispersés dans le sang, ceux-ci peuvent être considérés comme des objets colloïdaux tant qu'ils restent en suspension dans le liquide et ne sédimentent pas. On retrouve entre autres les protéines, l'ADN, les virus ainsi que les cellules.

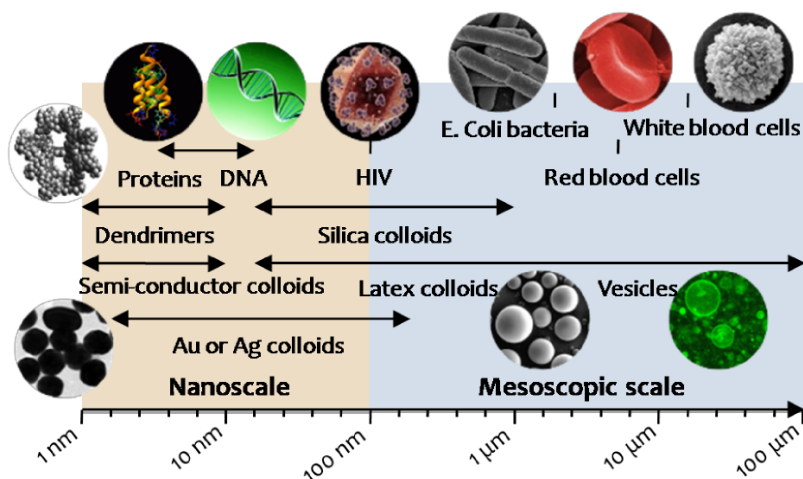


FIGURE 1.1 – Ordre de grandeur des tailles de particules rencontrées dans le domaine des nano/micro objets synthétiques et biologiques.

Les avancées dans le domaine de la synthèse colloïdale ont permis aux chimistes de fabriquer des objets allant de la simple sphère à des structures complexes telles que des nano-étoiles d'or. Comme le montre la figure 1.2, la maîtrise des procédés de synthèse permet de contrôler parfaitement la forme de ces particules. Beaucoup de travaux ont été réalisés sur les particules métalliques afin de leur conférer des formes toujours plus com-

plexes les unes que les autres telles que : cubes, bâtonnets, étoiles, et bien d'autres encore [Huang 2011, Gupta 2011, Perez-Juste 2005, Yuan 2012]. Le contrôle de la nature des matériaux composant les particules colloïdales est également un sujet en plein essor. À l'heure actuelle il est possible de fabriquer des particules contenant plusieurs matériaux. Les plus connues d'entre elles sont les particules Janus [Bao 2011, Honegger 2011a] (figure 1.2(f)). Ce sont des particules dissymétriques dont la surface est séparée en deux zones comportant chacune un matériau différent. À l'échelle de quelques nanomètres on trouve également les nanocristaux fabriqués à partir de matériaux semi-conducteurs, souvent appelés quantum dots [Reiss 2002] (figure 1.2(g)).

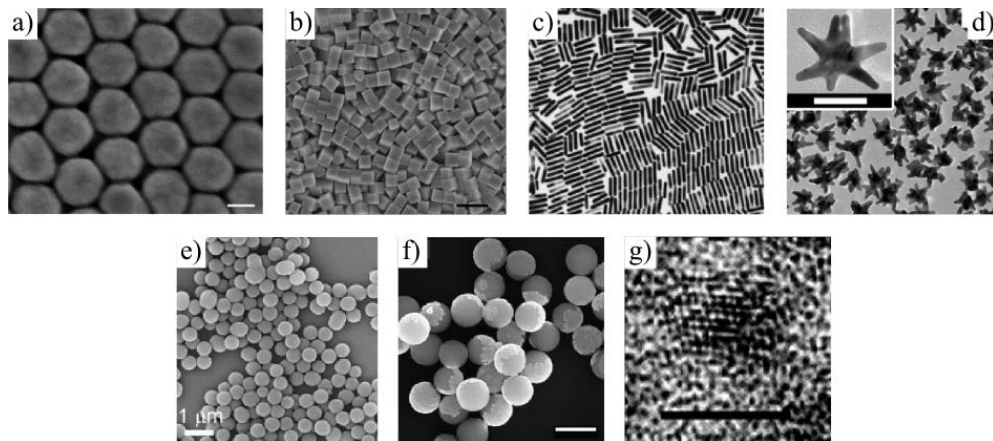


FIGURE 1.2 – Exemples de particules colloïdales synthétisées sous différentes formes. (a) Nanoparticules sphériques d'or de 200 nm [Huang 2011]. (b) Nanocubes d'argent de 100 nm [Gupta 2011]. (c) Nano-bâtonnets d'or de rapport longueur/largeur de 6,1 [Perez-Juste 2005]. (d) Nano-étoiles d'or d'environ 60 nm [Yuan 2012]. (e) Particules de silice de 400 nm [Mu 2011]. (f) Particules de silice de 300 nm recouvertes d'une demi-coquille d'argent [Bao 2011]. (g) Nanocristal de CdSe après croissance d'une coquille de ZnS [Reiss 2002].

Malgré leurs grandes différences en terme de taille, de forme, de matériau, toutes ces particules colloïdales placées en suspension vont, dans ce cas **obéir à des phénomènes physiques similaires** où la gravité ne sera plus la force prédominante de part la présence du liquide et de l'échelle nano/micro-métrique des objets en suspension.

1.1.2 Physique des suspensions colloïdales

Les particules colloïdales vont être soumises à un certain nombre de forces qui vont conditionner leur mouvement dans le milieu de dispersion. Ces forces seront plus ou moins prononcées en fonction de la nature des particules, de leur taille mais également du milieu de suspension.

La plus connue d'entre elles est le **mouvement Brownien** dû à l'agitation thermique. Les molécules qui constituent le milieu de suspension vont interagir avec les particules par le biais de collisions. Les particules vont alors adopter un **mouvement perpétuel et aléatoire**. La théorie cinétique des gaz permet d'estimer la valeur maximale de la **force Brownienne** F_B nécessaire à déplacer une particule d'une distance équivalente à son diamètre. Cette valeur

est donnée par la formule [Pohl 1978] :

$$F_B = \frac{k_B T}{2R} \quad (1.1)$$

avec k_B la constante de Boltzmann, T la température et R le rayon de la particule. On peut voir que plus la particule est petite et plus la force est grande.

La seconde force qui agit sur les particules colloïdales est bien évidemment la **force de gravité** \mathbf{F}_g . Celle-ci va être à l'origine d'un phénomène appelé **sédimentation**. En effet si cette force est trop grande par rapport au mouvement Brownien, les particules vont être attirées vers le fond de la suspension colloïdale. Ce phénomène de sédimentation va engendrer une non-uniformité de la répartition des colloïdes dans le liquide. Il est possible de connaître la taille limite pour laquelle une particule va sédimenter. Pour cela il suffit de déterminer le rayon critique R_c au dessus duquel la vitesse de sédimentation surpasse la vitesse brownienne. Ce rayon critique est donné par [Di Meglio 2000] :

$$R_c = \left(45,5 \frac{k_B T \mu^2}{\pi \rho \Delta \rho^2 g^2} \right)^{1/7} \quad (1.2)$$

où μ est la viscosité dynamique du solvant, ρ est la masse volumique de la particule, $\Delta \rho$ correspond à la différence de masse volumique entre la particule et le milieu de dispersion. Une particule ayant un rayon inférieur au rayon critique R_c ne sédimente pas. Comme la formule l'indique, ce rayon critique dépend fortement de la nature de la particule.

À titre d'exemple, le rayon critique pour une particule de polystyrène est d'environ 15 μm alors qu'il n'est que de 2 μm pour une particule d'or.

D'autres forces apparaissent également lorsque qu'**au moins deux particules sont proches l'une de l'autre**. Ce sont principalement les **forces de Van der Waals** \mathbf{F}_{vdw} . Ces forces de **nature attractive** sont toujours présentes dans une suspension colloïdale et sont la principale **cause d'agrégation des particules entre elles**. En contre partie lorsque les particules, présentes dans un milieu polaire comme l'eau, sont trop proches les unes des autres, des **interactions électrostatiques de nature répulsive** apparaissent (F_e). Ces interactions vont permettre de **stabiliser la suspension colloïdale** en empêchant les particules de s'agréger.

Finalement, quand les particules se retrouvent au niveau de l'**interface air/liquide** (c'est le cas pour une goutte de suspension colloïdale déposée sur un substrat), une nouvelle famille de forces fait son apparition. On parle de **forces de capillarité** \mathbf{F}_c . Différentes forces de capillarité existent, comme les **forces de capillarité d'immersion** \mathbf{F}_{imm} ou bien les **forces de capillarité de flottaison** \mathbf{F}_{flott} . Celles-ci **dépendent de la nature des particules et du solvant**. Ces forces vont agir de manière différente si l'on considère une particule seule ou bien à proximité d'une seconde particule. Dans le premier cas on va parler de **force de capillarité normale**. Comme on peut le voir sur la figure 1.3(a) cette

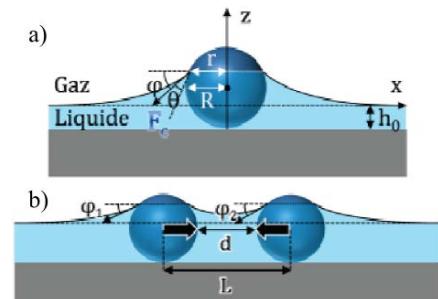


FIGURE 1.3 – Schéma des forces de capillarité d'immersion normales, agissant sur une particule unique (a) et latérales, agissant entre deux particules (b) [Rivera 2009a].

force est générée en réponse à la déformation du ménisque de liquide, due à la présence de la particule. Comme son nom l'indique, cette force va être **dirigée perpendiculairement à la surface du liquide**. Si maintenant on se place dans un cas où deux particules sont proches l'une de l'autre, on va alors parler de **forces de capillarité latérales**. Comme l'indique la figure 1.3(b) ces forces sont **appliquées selon une direction parallèle au ménisque de liquide**. Les deux particules vont alors être **attirées l'une vers l'autre**. Cette force s'exprime de la façon suivante [Kralchevsky 1994] :

$$F_{imm} = \gamma q R^2 K_1(2Rdq) \quad (1.3)$$

avec γ la tension superficielle du solvant, q^{-1} la longueur capillaire et enfin K_1 la fonction de Bessel de second type d'ordre 1 modifiée. Ainsi plus le liquide sera mouillant (tension de surface élevée) et plus la force d'immersion sera importante.

Si maintenant on compare l'intensité des différentes forces qui peuvent agir sur une particule colloïdale d'or ou entre deux particules d'or identiques, en fonction de leur rayon et de la distance qui les sépare, on obtient les résultats de la figure 1.4. On peut constater que **la force de capillarité d'immersion F_{imm} est quasiment toujours plus élevée que toutes les autres forces** quelque soit la taille des particules et la distance qui les sépare. On voit donc clairement que la maîtrise de cette force va être un paramètre clef si l'on veut être capable de manipuler des particules colloïdales.

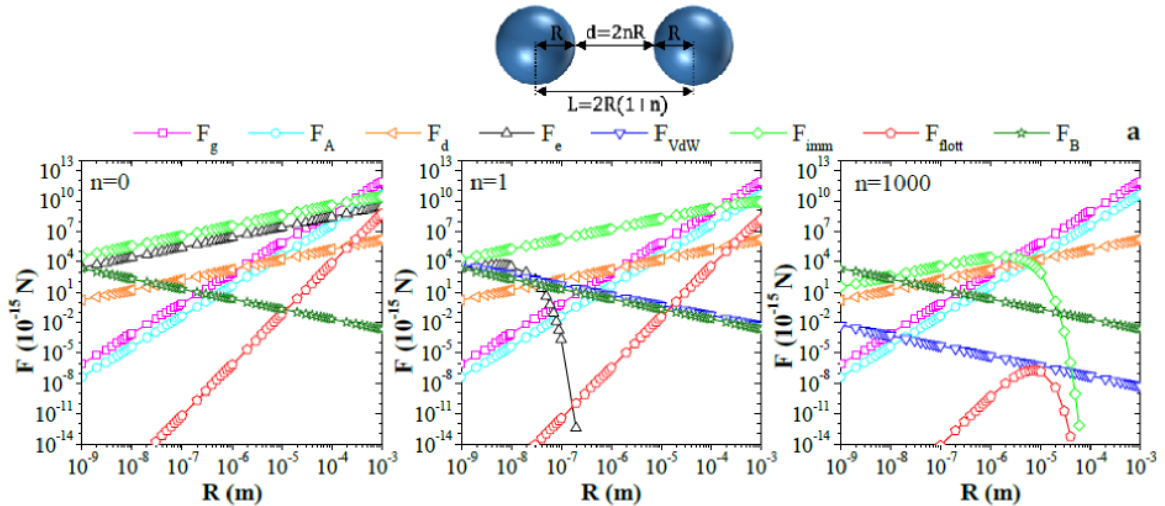


FIGURE 1.4 – Bilan des forces s'exerçant sur une particule d'or ou entre deux particules d'or en fonction de leur rayon, pour trois inter-distances différentes [Rivera 2009a].

Résumé de la partie 1.1

➤ *Nature des suspensions colloïdales*

Les dispersions colloïdales ont été définies de manière générale comme des systèmes constitués d'une phase dispersée dans un milieu de dispersion. Il a alors été montré que lorsque la phase dispersée était constituée de particules solides, et que le milieu de dispersion était une phase aqueuse, on pouvait parler de suspension colloïdale. Nous avons pu voir que l'originalité de ces systèmes résidait principalement dans la nature de la phase dispersée. En effet les particules colloïdales ont été présentées comme des objets biologiques ou synthétiques dont la taille variait entre quelques nanomètres et plusieurs centaines de micromètres. Leur grande diversité en terme de matériau et de forme a également été présentée succinctement.

➤ *Physique des suspensions colloïdales*

Dans un second temps, les principales forces agissant sur les particules colloïdales ont été présentées. La première force a été identifiée comme étant le mouvement Brownien, cause d'un mouvement perpétuel et aléatoire des particules. La seconde force à avoir été identifiée est la force de gravité. Nous avons vu que lorsque le rayon des particules dépassait une valeur critique, cette force provoquait des phénomènes de sédimentation.

Nous avons ensuite vu que d'autres forces apparaissaient lorsqu'au moins deux particules étaient proches l'une de l'autre. Ainsi les forces de Van der Waals et les interactions électrostatiques ont été introduites. Il a été révélé que ces forces agissaient de façon opposée. Les premières étaient attractives et causaient l'agrégation des particules, tandis que les secondes étaient répulsives et permettaient de stabiliser la suspension colloïdale.

En considérant un système de particules proches d'une interface liquide/air il a été montré que des forces d'une nature nouvelle devaient être prises en compte. Ces forces de capillarité d'immersion se sont avérées pouvoir être perpendiculaires à la surface du liquide ou parallèles agissant ainsi de façon attractive entre les particules présentes.

Finalement en comparant l'intensité de toutes ces forces pour un système constitué d'une particule unique ou de deux particules proches l'une de l'autre, il a été prouvé que les forces de capillarité d'immersion semblaient prendre le dessus sur toutes les autres. Nous en avons donc conclu que ces forces allaient jouer un rôle majeur pour la manipulation des entités colloïdales.

1.2 État de l'art des méthodes d'assemblage par évaporation

La découverte et l'étude des phénomènes physiques agissant sur les particules colloïdales ont poussé les scientifiques à mettre en oeuvre des méthodes permettant de **maîtriser ces forces**, et ainsi de **contrôler l'organisation des particules**. Deux grandes familles d'objets ont alors émergées de ces recherches. La première catégorie d'objets correspond aux **réseaux de particules auto-organisées en 2 ou 3 dimensions**. La seconde famille d'objets regroupe l'ensemble des **structures discrètes positionnées de manière déterministe sur une surface**. Pour chacune de ces familles d'objets nous verrons qu'il est possible de regrouper les techniques de fabrication en deux catégories : les **méthodes consistant à contrôler**

l'évaporation naturelle, et celles consistant à **forcer l'évaporation par une action mécanique**.

Il est à noter que de nombreuses autres techniques de manipulation n'ayant pas recours aux forces capillaires existent à ce jour. On peut citer par exemple l'utilisation de **forces optiques** [Ashkin 1970, Renaut 2012], **diélectrophorétiques** [Pohl 1978, Honegger 2013] ou **magnétiques** [Xu 2008, Ilievski 2011]. La plupart de ces méthodes peuvent être qualifiées de **dynamiques** car les particules vont être **manipulées** (piégées, déplacées, organisées) **en temps réel**, tandis que les méthodes par capillarité vont plutôt être qualifiées de **statiques** car une fois "manipulées" **les particules vont conserver leur position**. Ainsi la principale différence entre ces techniques et celles utilisant les forces capillaires est la durée de vie des structures réalisées. En effet dans le premier cas les structures sont très généralement maintenues en place uniquement pendant la durée de l'expérience. Une fois le laser ou le champ électrique/magnétique éteint les particules recouvrent leur mouvement brownien. **Dans le cas de l'assemblage capillaire, les structures créées restent en place après l'expérience puisque la fabrication passe par l'évaporation du solvant**. Par conséquent l'intérêt de cette méthode d'assemblage est de permettre la réalisation de **structures fixes** dont il est possible de facilement étudier les propriétés physiques par la suite.

1.2.1 Fabrication de réseaux auto-organisés

D'un point de vue chronologique les réseaux auto-organisés sont les premiers à avoir vu le jour. En effet comme nous allons le voir, les méthodes de préparation développées ne nécessitent pas de mises en oeuvre technologiques complexes mais simplement une maîtrise des mécanismes d'assemblage.

1.2.1.1 Auto-assemblage par évaporation naturelle

> Évaporation d'un film

À notre connaissance, la première équipe à avoir exploré cette voie est celle de *Nagayama* au début des années 90. Leur méthode est basée sur l'**évaporation d'un film mince de suspension colloïdale déposé sur une surface hydrophile** telle que le verre. L'évaporation de cette fine couche de liquide va engendrer l'**auto-organisation des particules colloïdales** par le mécanisme décrit sur la figure 1.5(a, b) [Nagayama 1996]. Dans un premier temps **les particules vont être attirées entre elles par les forces de capillarité d'immersion**. Dans le cas de particules sphériques celles-ci vont alors s'organiser en réseau compact. Une fois le réseau initié les particules contenues dans le liquide vont être transportées vers celui-ci par le **flux de convection généré par l'accélération de l'évaporation au niveau du réseau**. Le réseau formé va alors être alimenté régulièrement en particules (figure 1.5(c) [Denkov 1992]) jusqu'à l'évaporation totale du liquide. Cette technique a par la suite été reprise et améliorée par de nombreux groupes.

On peut par exemple citer les travaux de *Micheletto & al.* qui ont fait évoluer cette technique en une méthode plus contrôlée. Dans leur système l'échantillon est déposé sur une **cellule Peltier** permettant de **stabiliser sa température**. L'ensemble est placé dans un **boîtier fermé** afin de **contrôler le taux d'humidité** et d'isoler le liquide des flux d'air extérieurs. La vitesse d'évaporation et la qualité du réseau sont alors contrôlées en inclinant

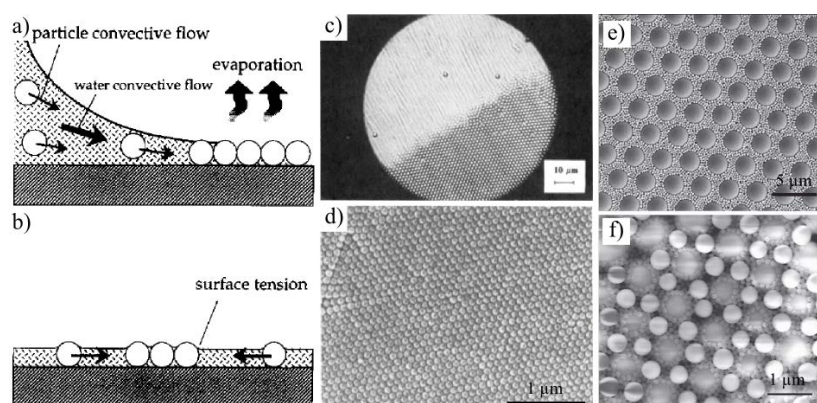


FIGURE 1.5 – (a, b) Schéma de principe de l'auto-assemblage de réseaux colloïdaux par évaporation d'un film mince de suspension colloïdale [Nagayama 1996]. (c) Photographie du procédé d'auto-assemblage de sphères de polystyrène de $1,7 \mu\text{m}$ [Denkov 1992]. (d) Réseau cristallin réalisé à partir de billes de polystyrène de 100 nm [Micheletto 1995]. Exemples de réseaux cristallins obtenus en assemblant successivement différentes tailles de particules : (e) Particules de polystyrène de $3,1 \mu\text{m}$ et 200 nm , (f) colloïdes de silice de $1 \mu\text{m}$, 550 nm et 150 nm [Singh 2011b].

plus ou moins le boîtier. Grâce à leur système il est possible d'organiser des particules nanométriques de latex (figure 1.5(d)) jusqu'à des tailles de 42 nm [Micheletto 1995].

Plus récemment le groupe de *Kingshott* a également repris la technique de *Nagayama* afin de réaliser des structures plus complexes. Dans leurs travaux l'étalement de la goutte est restreint à une petite zone à l'aide d'un anneau en caoutchouc placé sur le substrat. L'évaporation est alors initiée au niveau du centre de la goutte. En réalisant plusieurs évaporations successives, ou en utilisant des suspensions contenant des particules de polystyrène micro- et nano-métriques, il devient possible de fabriquer des réseaux 3D très complexes contenant 2 (figure 1.5(e) [Singh 2011a]) voire 3 tailles d'objets différentes (figure 1.5(f) [Singh 2011b]).

➤ Évaporation verticale en cuve

Cette méthode de fabrication est une version évoluée de l'assemblage par évaporation d'un film. Ici un **substrat hydrophile est plongé verticalement dans une cuve contenant la suspension colloïdale** à assembler (figure 1.6(a)). Le sens de l'évaporation du liquide est alors parfaitement maîtrisé du haut vers le bas de l'échantillon (figure 1.6(b)) et est généralement réalisé à **température ambiante** pour permettre une **évaporation lente et contrôlée**.

Cong & Cao ont ainsi montré qu'il était possible de réaliser des réseaux de très bonne qualité et sur de grandes surfaces à partir de nanoparticules de latex. Ils ont également montré qu'il était possible de contrôler la nature du réseau formé par les particules en contrôlant la température d'évaporation du liquide. Ainsi en faisant varier la température de 0 à $75 \text{ }^{\circ}\text{C}$ on passe d'un réseau carré (figure 1.6(c)) à un réseau hexagonal (figure 1.6(d)) [Cong 2003].

Le groupe de *Park* a également montré que l'on pouvait contrôler aisément le nombre

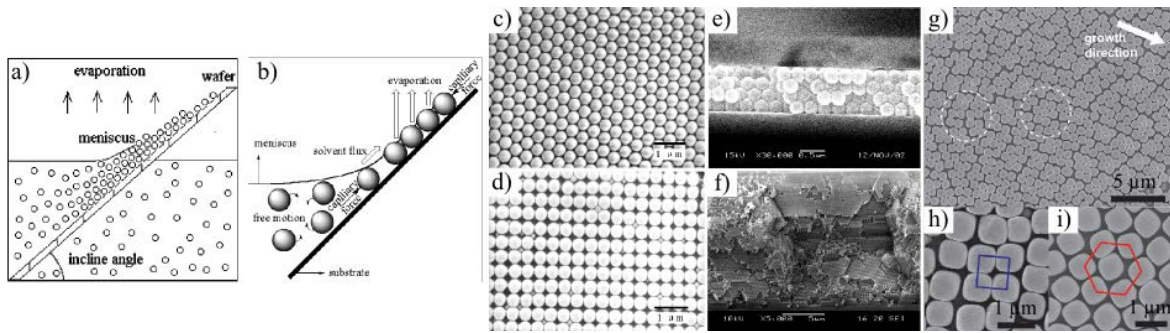


FIGURE 1.6 – (a, b) Schéma de principe du procédé d'auto-assemblage par évaporation verticale d'un bain. (c, d) Réseaux cristallins hexagonaux et carrés obtenus avec de nanoparticules de latex de 400 nm [Cong 2003]. Réseaux 3D composés de 4 couches (e) et plus de 50 couches (f) de sphères de polystyrène de 265 nm [Im 2003]. Exemples de réseau 2D réalisé avec des nanocubes de silice de 774 nm (g) organisés en maille carrée (h) et hexagonale (i) [Meijer 2012].

de couches constituant le réseau de particules en jouant sur l'inclinaison du substrat dans le bain. Plus l'angle entre le substrat et la normale à la surface du liquide va être élevé et plus l'épaisseur du réseau sera grande. L'épaisseur peut alors varier de quelques couches (figure 1.6(e)) jusqu'à plus d'une cinquantaine de couches (figure 1.6(f)) [Im 2003].

Cette méthode d'assemblage peut finalement être adaptée à des particules non-sphériques. En effet *Meijer & al.* ont récemment fabriqué des réseaux mono- et multi-couches à partir de nanocubes creux de silice de 774 nm de côtés (figure 1.6(g)). Les réseaux 2D générés sont alors constitués de zones dans lesquelles les particules sont organisées en réseau cubique ou hexagonal (figure 1.6(h) et (i) respectivement) [Meijer 2012].

➤ Évaporation en milieu confiné

Le groupe de *Xia* a fortement contribué au développement de méthodes d'assemblage de particules colloïdales. Leur système repose sur le **contrôle de l'évaporation en milieu confiné**. Ce confinement est opéré dans une **cellule microfluidique** composée de deux lames de verre sellées entre elles par une fine épaisseur de résine dans laquelle ont été réalisés des canaux par photolithographie. Le liquide est injecté par un trou dans la lamelle de verre supérieure. Une fois la cellule remplie un flux d'azote est appliqué afin de **forcer le liquide à s'échapper par les canaux**. La taille des canaux a été déterminée de façon à retenir les particules dans la cellule et ne laisser passer que le liquide. Les particules s'auto-organisent au fond de la cellule au fur et à mesure que le liquide s'échappe (figure 1.7(a)). Cette technique permet alors de réaliser des structures cristallines de grande échelle (quelques centimètres carrés) et avec une variété de taille de particules allant de 50 nm à 1 μm (figure 1.7(b, c)) [Gates 1999, Xia 1999, Mayers 2000].

L'auto-organisation de particules sur un substrat plan engendre presque systématiquement une croissance du réseau selon l'axe cristallographique (111). Afin de forcer la croissance selon une orientation différentes, le groupe de *Xia* a également développé une version alternative de leur cellule de confinement. Dans cette version, la cellule est fermée hermétiquement et la lame du dessous est remplacée par un **substrat en silicium lithographié**. Après remplissage de la cellule les particules sont organisées en réseau compact par sonication, puis le

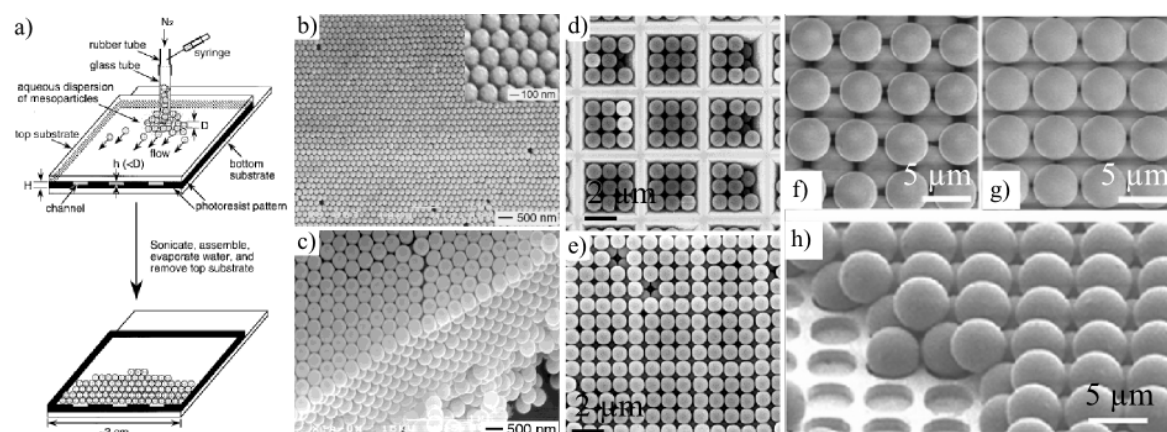


FIGURE 1.7 – (a) Principe de l'auto-assemblage par évaporation en milieu confiné. (b, c) Exemples de réseaux 3D fabriqués à l'aide de nanoparticules de polystyrène de 215 nm et 467 nm [Gates 1999, Xia 1999, Mayers 2000]. (d, e) Croissance forcée d'un réseau 3D de sphères de polystyrène de 1 μ m selon l'axe (100) [Yin 2003]. Passage d'un réseau cubique centré (f) à un réseau cubique à faces centrées (g, h) selon l'axe (100) avec des particules de 4,4 μ m [Grego 2005].

solvant est retiré à l'aide d'une seringue. En utilisant un substrat contenant des structures en forme de pyramides inversées, réalisées par lithographie puis gravure humide, il devient possible de forcer la croissance du réseau selon la direction (100) (figure 1.7(d, e)) [Yin 2003].

Une méthode très similaire a été utilisée par *Grego & al.* pour orienter la formation d'un réseau cubique centré (cc) ou cubique à faces centrées (cfc) de billes de polystyrène de 4,4 μ m selon l'axe (100). Cette fois-ci, l'organisation est contrôlée par l'évaporation entre une lame de verre et un substrat en silicium contenant un réseau carré de motifs circulaires. Le passage du réseau (cc) (figure 1.7(f)) au réseau (cfc) (figure 1.7(g, h)) s'effectue en faisant varier le diamètre et l'espacement entre les motifs circulaires [Grego 2005].

1.2.1.2 Auto-assemblage par évaporation forcée par une action mécanique

➤ Évaporation par retrait d'une lame verticale

Parmi les méthodes d'auto-assemblage assistées par une action mécanique, une des plus répandues consiste à **déplacer le substrat d'assemblage par rapport à la suspension colloïdale de façon à forcer le retrait de la ligne de contact**. La première version de ce dispositif a été imaginée et développée par le groupe de *Nagayama* et est présentée sur la figure 1.8(a). La lame de verre qui va servir de substrat d'accueil aux particules est fixée à un **système mécanique** et immergée dans un bain de suspension colloïdale. Le substrat est ensuite retiré lentement à l'aide du système mécanique. L'évaporation du film de liquide qui se forme sur le substrat va alors engendrer la **création d'un flux de convection qui va concentrer les particules à la ligne triple**. Une fois au front les particules vont s'auto-organiser grâce aux **forces de capillarité d'immersion** (figure 1.8(b)). L'intérêt majeur de cette technique est de pouvoir **déplacer le substrat à une vitesse proche de celle de la croissance du réseau** [Dimitrov 1996, Nagayama 1996]. Des domaines cristallins de quelques centimètres carrés possédant une grande qualité peuvent ainsi être obtenus (figure 1.8(c)) [Fustin 2003]. La **concentration en particules** et la **vitesse de retrait du sub-**

strats sont des **paramètres clés** pour ajuster le nombre de couches du réseau créé (figure 1.8(d)) [Gu 2002].

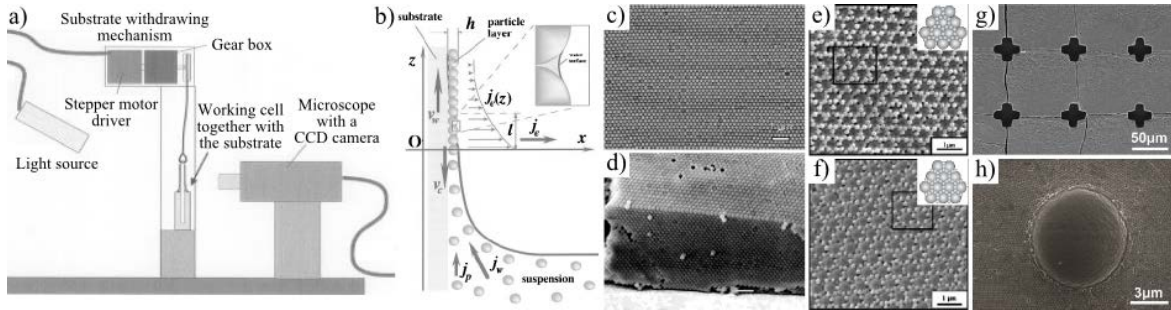


FIGURE 1.8 – (a, b) Principe de l'auto-assemblage forcé par retrait d'une lame verticale [Dimitrov 1996] (c, d) Vue du dessus et de côté de réseaux cristallins réalisés à partir de particules de polystyrène de 241 nm [Fustin 2003] et 246 nm [Gu 2002] respectivement. (e, f) Exemples de réseaux binaires réalisés par assemblage de particules de polystyrène de 180 nm et 140 nm respectivement, sur un réseau de sphères de 460 nm [Kim 2005a]. (g, h) Assemblage de particules de silice de 225 nm sur un substrat non-mouillant en PDMS contenant des motifs topographiques [Kim 2013].

L'équipe de *Park* a développé un procédé très similaire dans lequel une **goutte de suspension colloïdale est déposée entre deux lames de verre positionnées verticalement**. L'une d'entre elle est maintenue fixe tandis que la seconde, sur laquelle vont être assemblés les colloïdes, est **remontée lentement par un système mécanique** [Kim 2005b]. Grâce à leur méthode ils ont pu fabriquer des réseaux complexes par assemblages successifs de suspensions colloïdales contenant des particules de différentes tailles. En déposant des particules de polystyrène de 180 ou 140 nm sur un réseau hexagonal de particules de 460 nm il est possible de générer différentes organisations [Kim 2005a]. Le principal intérêt de cette variante est qu'elle nécessite une **faible quantité de liquide**, comparée au cas de l'évaporation en bain.

Le système de *Nagayama* a été repris par *Kim & al.* qui ont montré qu'il était possible de réaliser des réseaux 3D sur des substrats non-mouillants, ne permettant pas la formation d'un film fin de liquide. Pour contourner ce problème, ils ont eu recours à l'utilisation d'un **substrat en PDMS** (PolyDiMethylSiloxane, voir section 1.3.2) sur lequel ont été fabriqués des **motifs topographiques**. Ces motifs ont pour but de permettre à la ligne triple de rester accrochée pendant le retrait du substrat. La couche de liquide piégée entre les motifs finit par s'évaporer et un empilement compact de particules est alors obtenu (figure 1.8(g, h)) [Kim 2013]).

➤ Évaporation par retrait d'une lame horizontale

D'une manière similaire à la technique d'assemblage par retrait d'une lame verticale, *Prevo & al.* ont proposé un dispositif dans lequel le **substrat est orienté horizontalement et la lame de verre est placée au dessus avec un certain angle d'inclinaison**. Une goutte de suspension colloïdale est déposée entre le substrat et la lame de verre. Cette dernière est **retirée horizontalement de façon à forcer le recul de la ligne triple** et ainsi **initier**

l'auto-organisation. Comme pour la méthode par retrait vertical, c'est la **concentration en particules** et la **vitesse de retrait de la lame** qui déterminent les **caractéristiques de l'assemblage**. Il est alors possible d'obtenir des réseaux de plusieurs centimètres avec des micro-sphères mais également des particules nanométriques [Prevo 2004].

Cette méthode d'assemblage a par la suite été reprise par de nombreux groupes de recherche dont celui de *Wolf*. Dans leur dispositif, **le substrat et la lame de verre sont parallèles l'un à l'autre**. De plus le substrat est placé sur une **cellule Peltier** afin de **contrôler précisément la température du liquide**. Enfin, c'est le substrat et non la lame de verre qui est déplacé horizontalement (figure 1.9(a)) [Ling 2007]. Avec cette technique *Malaquin & al.* ont réussi à obtenir des réseaux cristallins à partir de nanoparticules d'or de 100 nm (figure 1.9(b)) et de particules de polystyrène de 500 nm (figure 1.9(c)). La **vitesse de retrait** et surtout la **température du substrat** sont les paramètres à gérer pour **contrôler le nombre de couches déposées**. Ils ont également montré qu'il était possible de fabriquer des monocouches de particules contenant des **défauts de forme contrôlée** en réalisant **l'évaporation sur un substrat lithographié** (figure 1.9(d)). En effet, pendant l'évaporation les particules sont déposées sur le substrat et épousent les contours des motifs présents (figure 1.9(e)) [Malaquin 2007].

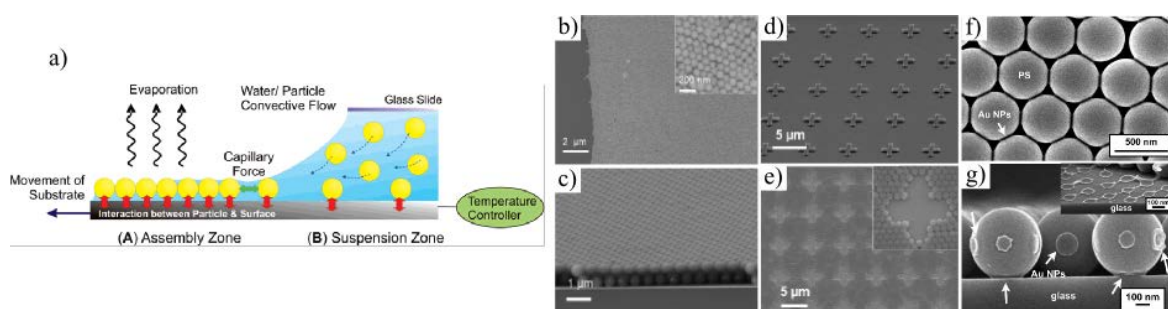


FIGURE 1.9 – (a) Schéma du principe d'auto-assemblage par retrait horizontal d'une lame [Ling 2007]. Exemples de réseaux mono-couche (b) et bi-couche (c) obtenus avec des particules d'or de 100 nm et des particules de polystyrène de 500 nm, respectivement. (d, e) Réalisation de défauts de géométrie contrôlée dans un réseau 2D de particules de polystyrène de 500 nm [Malaquin 2007]. Assemblages d'un réseau 2D binaire à base de sphères de polystyrène de 500 nm et de nanoparticules d'or de 5 nm [Yabu 2013].

Finalement *Yabu & al.* ont récemment utilisé cette technique de manière originale afin de fabriquer des réseaux de nanoparticules d'or organisées en anneaux tri-dimensionnels. En effet, en assemblant une suspension colloïdale contenant deux types de particules dont la taille varie d'un facteur 100 (sphères de polystyrène de 500 nm et particules d'or de 5 nm) ils ont montré que durant l'évaporation, les nanoparticules venaient se déposer aux points de contact formés entre les particules de polystyrène, et entre les particules et le substrat (figure 1.9(f, g)). Les nanoparticules d'or forment alors un anneau dont les rayons intérieur et extérieur varient en fonction de la taille des sphères de polystyrène utilisées [Yabu 2013].

➤ Auto-organisation à l'interface air/liquide

Cette méthode développée plus récemment est basée sur le principe expliqué brièvement

sur la figure 1.10(a). Dans un premier temps un **réceptacle** est **rempli**, généralement avec de l'**eau déionisée**. Une **suspension colloïdale**, dans laquelle a été ajoutée une certaine quantité d'un **solvant plus volatile que l'eau**, est ensuite délicatement **ajoutée sur la surface de l'eau**. Du fait de la plus grande volatilité du solvant contenant les particules, celui-ci va **s'évaporer en premier**. Les **particules** contenues dans ce solvant vont par conséquent rester **piégées au niveau de l'interface air/liquide**. La présence du liquide va leur permettre de se mouvoir beaucoup plus facilement que sur une surface solide. Les particules vont alors commencer à **se regrouper en réseau compact** afin de minimiser l'énergie du système. Une fois la monocouche de particules réalisée, celle-ci va pouvoir être **transférée sur un substrat solide**. À ce stade plusieurs procédures peuvent être utilisées. Il est possible de **vider progressivement le bain** dans lequel a été placée au préalable le substrat de transfert. Le **substrat** peut également être **retiré lentement du liquide** pour permettre le transfert du réseau. Il est enfin envisageable d'**attendre l'évaporation complète du liquide** afin que les particules viennent en contact avec le substrat. Finalement, après transfert et évaporation de la couche résiduelle de liquide il est possible d'obtenir des réseaux cristallins de très grande qualité.

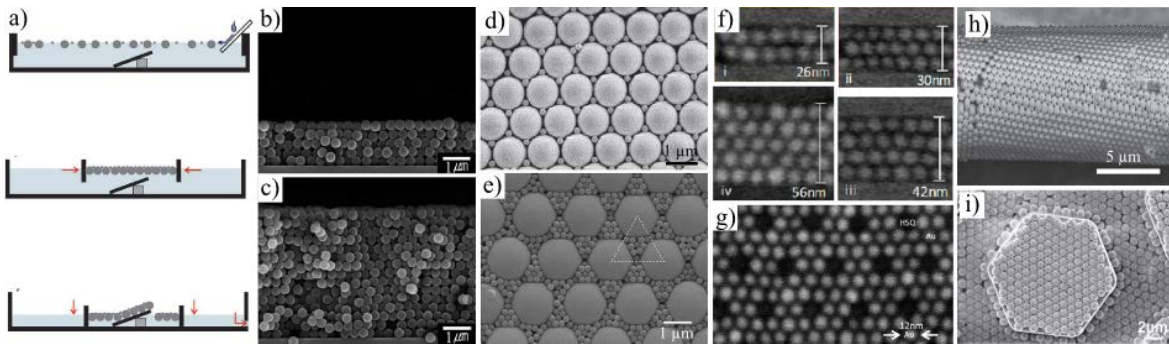


FIGURE 1.10 – (a) Schéma du procédé de fabrication de réseaux par auto-assemblage à l'interface air/liquide [Vogel 2011]. (b, c) Exemples de la croissance d'un réseau 3D par dépôts successifs de particules de polystyrène de 350 nm [Oh 2011]. Réseaux binaires obtenus par dépôt d'une faible concentration [Vogel 2011] et d'une forte concentration [Dai 2012] de nanoparticules de polystyrène sur un réseau de micro-sphères de polystyrène. Auto-organisation de réseaux 2D de nanoparticules d'or de 8 nm sur un substrat structuré contenant des tranchées de largeur variable (f) et des réseaux de plots (g) [Asbahi 2012]. Exemples de réseaux 2D simples (h) [Pendergraph 2013] et binaires (i) [Vogel 2011] transférés sur des surfaces topographiques.

En répétant le procédé plusieurs fois, *Oh & al.* ont montré qu'ils étaient capables de maîtriser parfaitement la croissance d'un réseau 3D de particules de polystyrène de 350 nm, couche après couche jusqu'à 15 épaisseurs de particules (figure 1.10(b, c)) [Oh 2011]. *Vogel & al.* et *Dai & al.* ont également utilisé cette technique d'assemblage pour réaliser des réseaux binaires contenant des particules micrométriques associées à des particules de quelques centaines de nanomètres. En ajustant la concentration des petites particules par rapport aux grandes il est possible de modifier la complexité du réseau. On peut passer d'une configuration avec une particule unique à chaque noeud du réseau hexagonal formé par les grandes particules (figure 1.10(d)) [Vogel 2011], jusqu'à une configuration avec plus d'une dizaine de petites particules auto-organisées sur chaque noeud du réseau (figure 1.10(e)) [Dai 2012].

Le recours à des **substrats structurés** peut également conduire à la création de réseaux originaux. Le groupe de *Wang* a récemment couplé cette technique de fabrication à des substrats lithographiés afin de contrôler la croissance de réseaux de nanoparticules d'or de 8 nm. Ainsi en utilisant un substrat en silicium contenant des plots et des lignes réalisés par lithographie électronique, et dont la taille est comparable à celles des particules, ils ont montré qu'ils pouvaient **contrôler l'organisation des particules lors de l'étape de transfert**. En jouant sur l'espacement entre les lignes il est possible d'ajuster le nombre de rangées de particules entre chacune d'elles (figure 1.10(f)). Quant au pas entre chaque plot, celui-ci va influencer sur l'orientation du réseau au moment du transfert (figure 1.10(g)) [Asbahi 2012]. Finalement en utilisant des **substrats incurvés** ou contenant des **motifs topographiques** beaucoup plus grands que la taille des colloïdes, il est possible de recouvrir des surfaces telles que des fibres de carbone (figure 1.10(h)) [Pendergraph 2013], ou des micro-piliers de résine photosensible (figure 1.10(i)) [Vogel 2011].

➤ Évaporation par centrifugation

Le **dépôt par centrifugation** est un procédé d'auto-organisation assez simple à mettre en oeuvre, qui fut proposé par le groupe de *Ozin* [Ozin 2001]. Comme le décrit la figure 1.11(a), cette méthode consiste dans un premier temps à **déposer une goutte de suspension colloïdale sur un substrat** maintenu en place par le système de vide d'une machine de dépôt par centrifugation. Lorsque le liquide a fini de s'étaler sur la totalité de la surface du substrat, celui-ci est **mis en rotation à une certaine vitesse et durant un temps donné**. Cette action mécanique a pour but de **diminuer l'épaisseur de liquide** recouvrant le substrat et ainsi d'**accélérer son évaporation**. Les particules sont alors amenées à **s'auto-organiser sous l'effet des forces de capillarité d'immersion**, comme dans le cas de l'évaporation d'un film mince. Avec cette technique, la qualité du réseau va dépendre principalement de la **mouillabilité du substrat**, de la **concentration en particules**, et enfin de la **vitesse** et de l'**accélération du dépôt**. Cette méthode est parfaitement adaptée à l'auto-assemblage de nano- et micro-particules colloïdales (figure 1.11(b) et (c) respectivement) [Chen 2013b].

Ullrich & al. ont appliqué ce procédé de fabrication afin de réaliser des réseaux auto-organisés de nanoparticules avec une inter-distance contrôlable. Pour cela ils ont dans un premier temps synthétisé des nanoparticules d'or sphériques de 11 nm ainsi que des nanobâtonnets d'or de 70 par 23 nm. Ils ont ensuite recouvert ces particules d'une fine couche de polymère. Après évaporation de la suspension colloïdale et formation du réseau sur le substrat, une étape optionnelle permet de retirer cette capsule de polymère. Le résultat obtenu est un réseau auto-organisé dont les particules sont espacées d'une distance définie par l'épaisseur de polymère utilisée (figure 1.11(d, e)). En faisant varier la longueur des chaînes de polymère il est alors possible de contrôler cette inter-distance [Ullrich 2013].

Le groupe de recherche de *Brueck* ont quant à eux développé un procédé pour générer des **défauts de forme et taille contrôlés** dans des réseaux cristallins à base de nanoparticules de silice de 50 nm de diamètre. Pour cela des **motifs** en forme de lignes sont **fabriqués par lithographie** sur une résine photosensible. Les nanoparticules sont ensuite auto-organisées sur le substrat par plusieurs dépôts par centrifugation successifs. Une fois la surface totalement recouverte, les motifs lithographiés sont éliminés par calcination à haute température. Le résultat obtenu est un réseau de canaux encapsulés dans une matrice de nanoparticules de

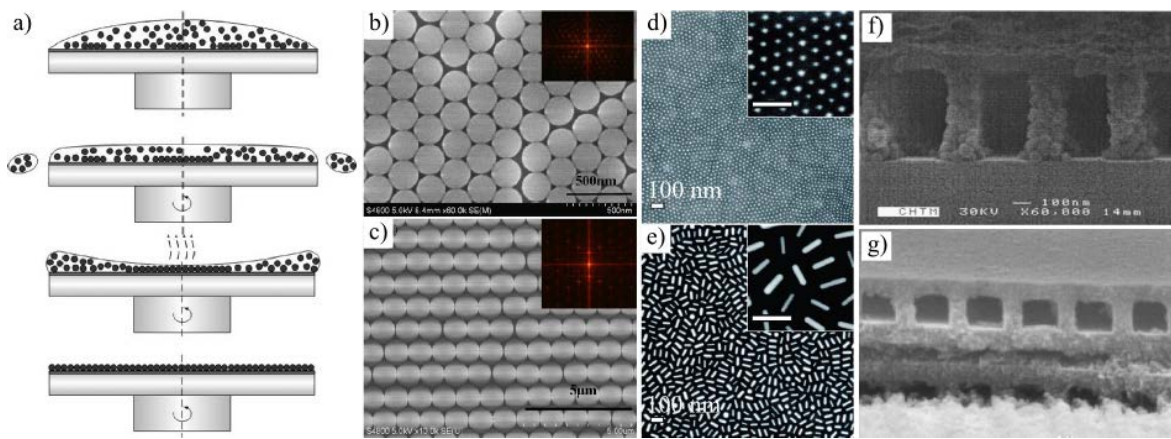


FIGURE 1.11 – (a) Schéma de principe de l'auto-organisation par centrifugation. (b, c) Exemples de réseaux 2D réalisés avec des particules de polystyrène de 223 nm et 1,3 μm respectivement [Chen 2013b]. (d, e) Contrôle de l'inter-distance entre des nanoparticules d'or de 11 nm et des nano-bâtonnets d'or de 70 par 23 nm organisés en réseaux 2D [Ullrich 2013]. (f, g) Réalisation de réseaux 3D à base de nanoparticules de silice de 50 nm, contenant des défauts de forme et taille contrôlés [Xia 2005] sur plusieurs niveaux [Xia 2008].

silice (figure 1.11(f)). En répétant l'opération plusieurs fois sur le même substrat il est possible d'obtenir jusqu'à 3 niveaux de canaux (figure 1.11(g)) [Xia 2005, Xia 2008].

1.2.2 Réalisation de structures colloïdales discrètes

La fabrication de structures isolées est un domaine qui est apparu après la réalisation des premiers réseaux auto-assemblés. En effet, comme nous allons le voir dans la partie suivante, la réalisation de ces structures nécessite l'**utilisation de substrats contenant des motifs dont la taille est du même ordre de grandeur que les particules à assembler**. La plupart des particules colloïdales ayant une taille inférieure à quelques microns, la réalisation de ces substrats passe inexorablement par la maîtrise de procédés de fabrication tels que la lithographie optique ou électronique.

Comme nous allons le voir, la plupart des méthodes de fabrication de structures déterministes reprennent les techniques développées pour la construction de réseaux auto-organisés. Par conséquent on retrouve de nouveau deux familles de dispositifs. Ceux dans lesquels l'**évaporation est conduite de façon naturelle**, et ceux pour lesquels elle est **forcée par une action mécanique**.

1.2.2.1 Assemblage par évaporation naturelle

➤ Évaporation d'une goutte sur une surface structurée

La méthode la plus basique est celle de l'**évaporation d'une goutte de suspension colloïdale sur une surface structurée**. Le principe de cette méthode est décrit sur la figure 1.12(a). Une **goutte de suspension colloïdale** est **déposée sur un substrat** ayant été préalablement **lithographié** afin de créer des motifs creux de forme et de taille définies. Les motifs présents sur la surface vont avoir pour effet de **retenir la ligne triple à sa position initiale**. Durant l'évaporation les **particules** vont être **transportées à la ligne de**

contact par le flux hydrodynamique d'entraînement. Ce flux apparaît dans la goutte pour compenser la perte de liquide plus importante au niveau du front qu'au centre. Au cours de l'évaporation l'angle de contact diminue constamment jusqu'à une valeur critique à partir de laquelle la ligne triple commence à se déplacer. L'assemblage est alors terminé quand tout le liquide s'est évaporé. Les **particules** sont alors **déposées sur l'ensemble de la surface** balayée et en **grande partie dans les motifs**. *Sun & al.* se sont servis de cette technique pour organiser des particules de latex de 914 nm dans un réseau en forme de grille (figure 1.12(b)) [Sun 2002]. *Fan & al.* ont également montré qu'il été possible de réaliser ce type d'assemblage sur des substrats structurés chimiquement. À l'aide d'un tampon en PDMS une monocouche de molécules est déposée à des positions bien spécifiques d'un substrat afin de générer un contraste d'énergie de surface. Une suspension colloïdale de particules de polystyrène de 800 nm chargées positivement ou négativement est ensuite évaporée sur la surface. Il en résulte la formation de structures colloïdales localisées dont il est possible de faire varier la taille pour passer de tapis de colloïdes à un réseau de particules uniques (figure 1.12(c)) [Fan 2004].

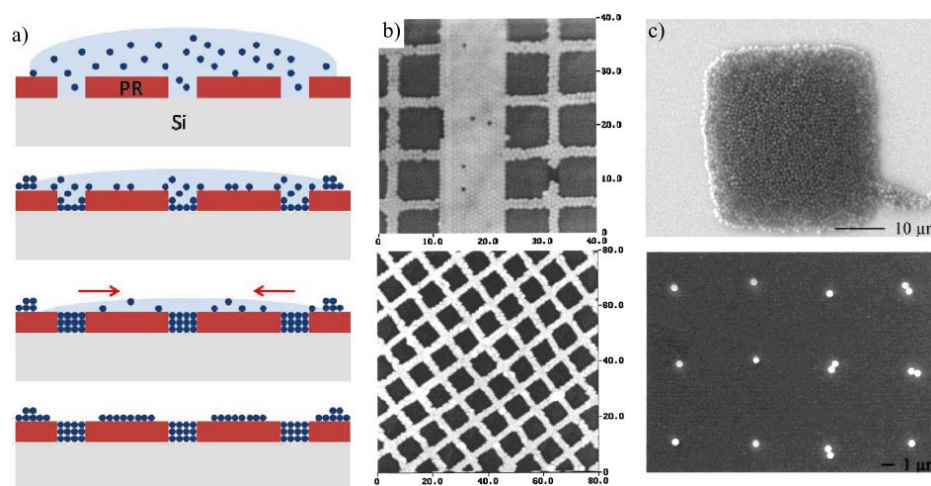


FIGURE 1.12 – (a) Principe du procédé d'assemblage par évaporation d'une goutte sur un substrat structuré [Choi 2010]. (b) Exemples de structures 2D en formes de bandes, réalisées par assemblage de particules de latex de 914 nm [Sun 2002]. (c) Réseaux d'agrégats de taille contrôlée fabriqués avec des particules de polystyrène de 800 nm sur un substrat contenant des motifs à contraste d'énergie de surface [Fan 2004].

Plus récemment deux groupes ont repris ce principe d'assemblage pour l'adapter à la création de structures colloïdales tri-dimensionnelles. En jouant sur les **dimensions latérales** et surtout sur la **hauteur des motifs** lithographiés, le groupe de *Zohdi* a montré que l'on pouvait passer de structures 2D à des architectures 3D de formes diverses, à partir de sphères de polystyrène de 1 μm (figure 1.13(a, b)). À taille de motif constante, il est possible de remplir plus ou moins les structures lithographiées en jouant sur la **concentration de la suspension colloïdale** (figure 1.13(c)). En réalisant des assemblages successifs ils ont pu fabriquer des architectures binaires contenant deux tailles de particules (sphères de polystyrène de 1 μm puis 3 μm) ou bien remplir totalement l'ensemble des motifs (figure 1.13(d) et (e) respectivement). Cette méthode de fabrication fonctionne aussi bien sur des particules micrométriques que sur des particules de taille nanométrique comme le prouvent

les architectures réalisées à base de particules de TiO_2 de 70 nm et de particules d'argent de 7 nm (figure 1.13(f) et (g) respectivement) [Choi 2010].

Alba *et al.* proposent quant à eux une approche pour fabriquer des structures colloïdales métalliques de forme pyramidale. Pour cela une suspension colloïdale de nanoparticules d'or de 70 nm est évaporée sur un substrat contenant des pyramides inversées réalisées au préalable par lithographie laser puis gravure chimique. Les structures obtenues sont des pyramides de $4,5\ \mu\text{m}$ de côté et $3,3\ \mu\text{m}$ de hauteur (figure 1.13(h)). Grâce à cette forme pyramidale il est alors possible de générer une variation des dimensions latérales selon l'axe z. Leur technique permet d'obtenir des résolutions de l'ordre de la particule unique au niveau du sommet de l'édifice [Alba 2013].

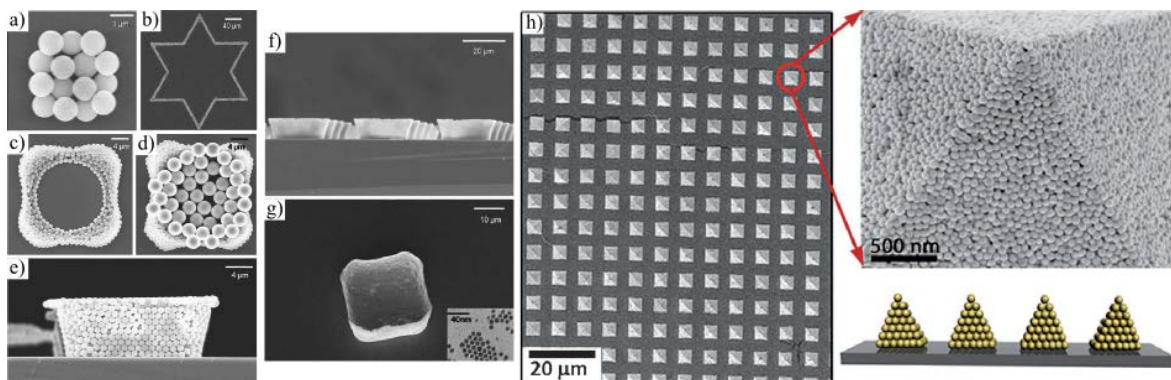


FIGURE 1.13 – Passage d'une structure 2D (a) à une structure 3D (b) à base de sphères de polystyrène de $1\ \mu\text{m}$. (c, e) Motifs 3D assemblés avec différentes concentrations en particules de $1\ \mu\text{m}$, et (d) différentes tailles de sphères ($1\ \mu\text{m}$ et $3\ \mu\text{m}$). (f, g) Structures obtenues avec des nanoparticules de TiO_2 de 70 nm et des particules d'argent de 7 nm respectivement [Choi 2010]. (h) Structures 3D de forme pyramidale assemblées à l'aide de nanoparticules d'or de 70 nm [Alba 2013].

➤ Évaporation de micro-gouttes

Cette technique a été développée très récemment par l'équipe de Zohdi. Dans leur système une **membrane micro-poreuse**, fabriquée par lithographie puis gravure, est placée sur la tête d'une machine de lithographie optique. Ce système permet de déplacer de manière très précise la membrane poreuse selon les trois axes xyz par rapport au substrat, qui lui est positionné sur le système de maintien de la machine de lithographie. Une **goutte de quelques micro-litres** d'une suspension colloïdale est **déposée sur le dessus de la membrane poreuse** puis une lame de verre est placée par dessus la membrane pour éviter l'évaporation prématurée du liquide. Un **ménisque de liquide** est alors **formé par gravité au niveau de chaque pore**. La **membrane poreuse** est ensuite **mise en contact avec le substrat d'assemblage**. Une fois la **membrane retirée** un volume de **quelques pico-litres** est **déposé sous chaque pore**. Après évaporation du liquide les **particules** de chaque goutte sont **auto-assemblées en petits agrégats de taille plus ou moins grande** (figure 1.14(a à f)).

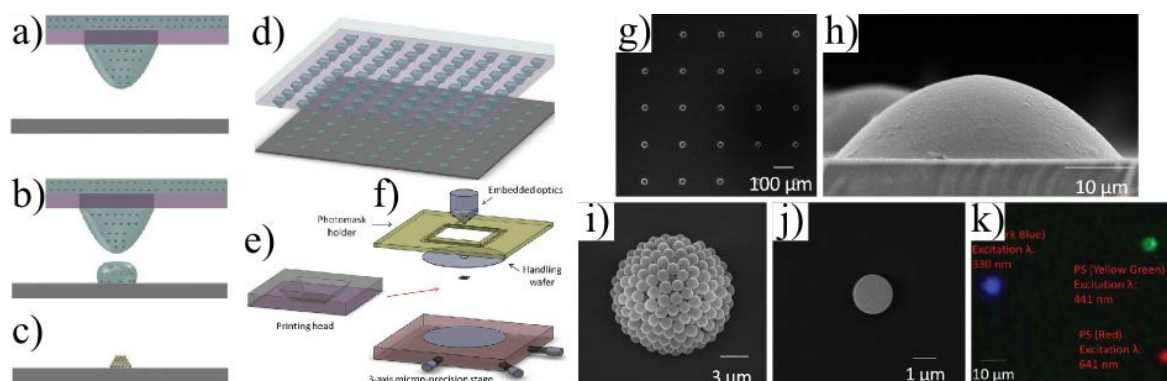


FIGURE 1.14 – (a à c) Principe de l'assemblage par dépôt de micro-gouttes. (d à f) Descriptif de la tête micro-fluidique utilisée et du système de maintien. (g, h) Exemple d'un réseau d'agrégats de nanoparticules de ZnO de 30 nm. (i, j) Contrôle du nombre de particules de silice de 1 μm composant les agrégats. (k) Exemple des dépôts successifs réalisés avec des particules de polystyrène fluorescentes de différentes couleurs [Choi 2012].

La taille de ces agrégats va dépendre principalement du **volume de liquide** déposé pendant le transfert. Il est donc possible de fabriquer des réseaux de structures de plusieurs dizaines de microns de diamètre avec par exemple des nanoparticules ZnO de 30 nm de diamètre (figure 1.14(g, h)). Il est également possible de travailler avec des particules plus grandes telles que des particules de silice de 1 μm de diamètre afin de fabriquer des agrégats contenant un nombre contrôlé de sphères pouvant aller de plusieurs dizaines jusqu'à une particule unique (figure 1.14(i) et (j) respectivement). Enfin, la flexibilité de la membrane permet le dépôt successif de gouttes contenant chacune un type de particules différentes, comme des particules fluorescentes de différentes couleurs (figure 1.14(k) [Choi 2012].

➤ Évaporation verticale en cuve sur substrat structuré

Cette méthode reprend celle développée pour l'auto-assemblage de réseaux colloïdaux mais en intégrant cette fois-ci un **substrat lithographié**. Ce substrat est **immergé dans la suspension** (figure 1.15(a)) et la **vitesse d'évaporation** du liquide est **contrôlée** par le **taux d'humidité** et la **température ambiante**. Durant le **démouillage du liquide**, la **ligne triple** est **déformée par les motifs lithographiés**. Les **particules** concentrées au niveau du front sont alors **poussées dans les cavités par les forces de capillarité** (figure 1.15(b)). En jouant sur la taille des motifs lithographiés on peut alors fabriquer des structures grande échelle à base de microsphères (figure 1.15(c, d)) [Yang 2002] mais également des structures nanométriques très localisées.

Le premier groupe à avoir travaillé sur ce type de structures nanométriques est celui de *Alivisatos*. Ils ont ainsi pu intégrer des nanoparticules d'or allant de 50 nm jusqu'à 2 nm de diamètre. La palette d'objets créés va du réseau de particules uniques au réseau de petits agrégats de taille et forme contrôlées (figure 1.15(e à k)). Des nanoparticules de forme plus complexe telles que des tétrapodes de CdTe ont également pu être organisées dans des motifs en forme de ligne (figure 1.15(l)) [Cui 2004].

Comme pour la méthode précédente, cette technique de fabrication fonctionne également sur des **motifs à contraste chimique**. En générant un contraste de charge entre le

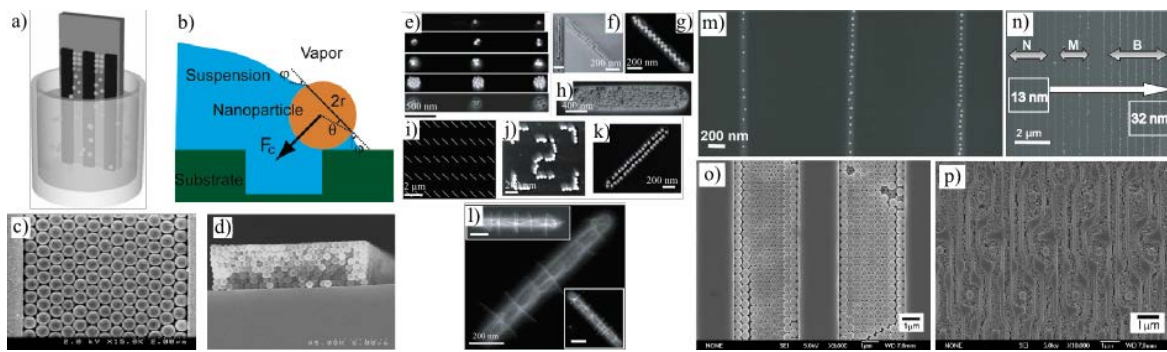


FIGURE 1.15 – (a, b) Descriptif et principe physique de la méthode d'assemblage par évaporation verticale. (c, d) Exemples de structures en forme de ligne multi-couches réalisées à partir de sphères de silice [Yang 2002]. (e a k) Structures localisées réalisées à partir de nanoparticules d'or de 50 nm et (l) de tétrapodes de CdTe [Cui 2004]. (m, n) Dépôts sous forme de ligne de nanoparticules d'or de 32 nm d'inter-distance contrôlée, sur un substrat à contraste chimique [Jiang 2011]. (o, p) Assemblages de billes de polystyrène de 450 et 110 nm sur des substrats lithographiés à chimie de surface contrôlée [Lee 2008].

fond (chargé positivement) et les flancs (chargées négativement) de tranchées lithographiées, Jiang *et al.* sont capables d'assembler des chaînes de nanoparticules d'or de 32 nm. L'inter-distance entre chaque particule est alors contrôlée en modifiant la largeur des tranchées (figure 1.15(m)). De plus, le gradient de potentiel électrostatique engendré par la succession de lignes de différentes largeur permet d'assembler et d'organiser des particules de différentes tailles (figure 1.15(n)) [Jiang 2011]. Lee *et al.* se servent quant à eux de la chimie de surface du substrat pour prohiber tout dépôt éventuel hors des motifs et ainsi contraindre le dépôt de billes de polystyrène de 450 et 110 nm uniquement dans des motifs topographiques de géométrie plus ou moins complexe (figure 1.15(o, p)) [Lee 2008].

➤ Assemblage par micro-moulage

L'**assemblage par micro-moulage** fait partie des toutes premières techniques d'assemblage d'objets organisés à grande échelle. Elle fut imaginée par le groupe de Whitesides à la fin des années 90 (figure 1.16(a)). Cette technique consiste à déposer un **tampon en PDMS micro-structuré** sur une surface plane puis à déposer une **goutte de suspension colloïdale** à coté de l'une des extrémités du PDMS. Le PDMS étant constitué de canaux débouchant sur l'extérieur, la goutte va alors **s'infiltrer par capillarité dans les micro-structures**. Après **évaporation complète du solvant**, les **particules** vont **s'organiser de façon compacte** tout en **reproduisant les motifs topographiques**. Il est alors possible de former des structures basiques telles que des lignes de plusieurs particules de haut (figure 1.16(b)) ainsi que des structures plus originales (figure 1.16(c)) avec des particules de polystyrène de quelques centaines de nanomètres [Kim 1996].

Ce procédé de fabrication a été repris récemment par l'équipe de Fery dans une version légèrement modifiée. Dans un premier temps des rides micrométriques sont formées sur un échantillon en PDMS par étirement dans une direction parallèle à la surface. Ce tampon en PDMS est ensuite déposé sur une surface hydrophile sur laquelle a préalablement été déposée une goutte de suspension colloïdale contenant des nanoparticules d'or de 55 nm. La mise en

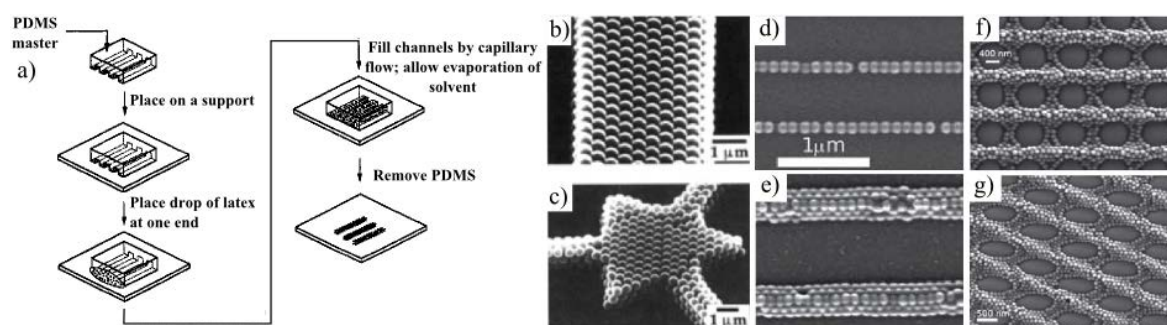


FIGURE 1.16 – (a) Procédé de fabrication de structures colloïdales par micro-moulage. (b, c) Structures réalisées par moulage de billes de polystyrène de 450 nm dans des tranchées en forme de ligne et dans des motifs plus complexes [Kim 1996]. (d, e) Moulage de billes d'or de 55 nm dans un substrat en PDMS contenant des rides parallèles de différentes largeur et hauteur. (f, g) Moulage dans des rides orientées selon deux directions différentes [Schweikart 2010].

contact du PDMS permet au solvant de s'infiltrer dans les tranchées. Après évaporation du liquide la tampon est retiré afin de libérer les structures colloïdales [Pazos-Perez 2010]. Cette technique permet de générer des lignes de particules de largeur et de hauteur variant de 1 à plusieurs particules (figure 1.16(d) et (e) respectivement). En étirant le PDMS non plus dans une mais dans deux directions différentes il est possible de créer des structures bien plus complexes (figure 1.16(f, g)) [Schweikart 2010].

➤ Évaporation en milieu confiné sur substrat structuré

Parmi les méthodes d'assemblage d'objets déterministes on retrouve la méthode d'**évaporation en milieu confiné** développée par le groupe de Xia pour la fabrication de réseaux auto-organisés. Rappelons que cette méthode consiste à **confiner l'évaporation d'une suspension colloïdale dans une cellule microfluidique**. Cette cellule est constituée d'un **substrat lithographié** séparé d'une lame de verre par une couche de résine contenant des micro-canaux. La suspension colloïdale est injectée par une cavité dans la lame de verre puis la cellule est inclinée afin de **forcer l'évaporation**. De nouveau ce sont les **forces de capillarité** qui vont **pousser les particules dans les motifs** du fait de la déformation que ces derniers vont engendrer sur la ligne triple lors de son passage (figure 1.17(a)).

Le groupe de Xia a montré qu'avec leur méthode il était possible d'organiser des particules sous forme de petits agrégats de géométrie contrôlée (figure 1.17(b, c)). Cette technique permet également de travailler avec des particules de matériaux différents (figure 1.17(d, e)) et de taille variable allant de $5,7\ \mu\text{m}$ à 150 nm (figure 1.17(f, g)) [Yin 2001a, Yin 2001d, Yin 2001b, Yin 2001c]. Cette technique a été reprise par de nombreux groupes pour fabriquer différents types de structures plus ou moins complexes à base de nanoparticules (figure 1.17(h, i)) [Ozaki 2007, Ozaki 2008] ou de microsphères de polystyrène 1.17(j, k)) [Mitsui 2010, Mitsui 2011].

1.2.2.2 Assemblage par évaporation forcée par une action mécanique

➤ Assemblage par déplacement horizontal d'un substrat

Nous avons vu précédemment que le groupe de Wolf avait développé une technique d'assemblage de réseaux auto-organisés dans laquelle un **substrat** et une **lame de verre** étaient

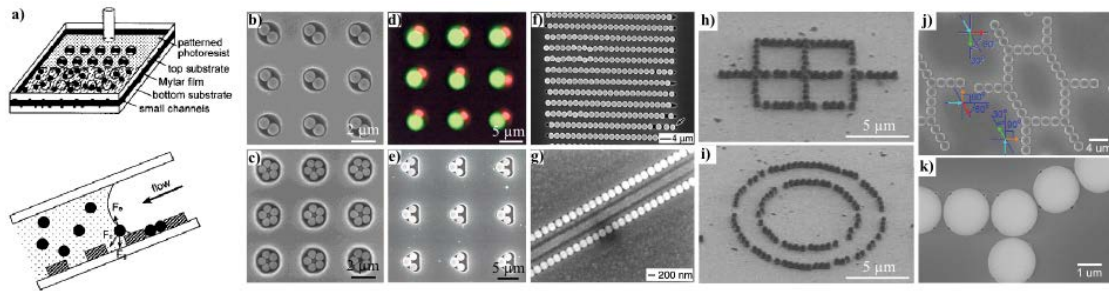


FIGURE 1.17 – (a) Procédé de fabrication en milieu confiné. (b, c) Agrégats de taille contrôlée à base de sphères de polystyrène de $1\ \mu\text{m}$. (d, e) Structures réalisées avec des particules de différentes tailles ($3\ \mu\text{m}$ vertes et $1,7\ \mu\text{m}$ rouges) et de différents matériaux (polystyrène $2,5\ \mu\text{m}$ et silice $1,8\ \mu\text{m}$). (f, g) Objets fabriqués avec des particules micrométriques ($2\ \mu\text{m}$) et nanométriques ($150\ \text{nm}$) respectivement [Yin 2001a, Yin 2001b, Yin 2001c]. Structures à base de particules de polystyrène de $500\ \text{nm}$ (h, i) [Ozaki 2007] et $2\ \mu\text{m}$ (j, k) [Mitsui 2010].

déplacés horizontalement l'un par rapport à l'autre afin de forcer le démouillage de la ligne de contact (figure 1.18(a)). Ils ont bien évidemment repris ce procédé pour l'adapter à la fabrication de structures déterministes. Cette fois-ci le substrat est un **échantillon en PDMS** dans lequel ont été répliqués des **motifs lithographiés**. Lors du déplacement du substrat les particules sont concentrées au front puis elles sont déposées dans les motifs par les **forces de capillarité** (figure 1.18(b)). Il est alors possible de réaliser des réseaux de particules uniques, telles que des nanoparticules d'or de $60\ \text{nm}$ (figure 1.18(c)), mais également des arrangements compacts de forme définie et de taille variable (figure 1.18(d)) [Kraus 2007]. Ils ont de plus montré que le procédé fonctionnait aussi bien avec des motifs en creux qu'avec des motifs en relief. Dans cette situation les particules sont retenues par les motifs lors du déplacement de la ligne triple (figure 1.18(e, f)) [Malaquin 2007]. Finalement en jouant sur la profondeur des motifs lithographiés par rapport à la taille des particules utilisées ils ont pu réaliser des structures colloïdales 3D à base de sphères de polystyrène de $500\ \text{nm}$ (figure 1.18(g, h)) [Kraus 2005].

En plus d'avoir travaillé avec des particules sphériques, le groupe de *Wolf* a développé les premiers travaux sur l'assemblage de nano-bâtonnets d'or. Ils ont montré que, comme pour les colloïdes sphériques, il est parfaitement possible d'assembler et d'orienter des nano-bâtonnets à l'échelle de l'objet unique sur de grandes surfaces (figure 1.19(a, b)). La fabrication de petits agrégats de géométries contrôlées est également envisageable en adaptant la forme et les dimensions des motifs lithographiés (figure 1.19(c, d)) [Holzner 2011, Kuemin 2011, Kuemin 2012].

Toujours dans le cadre de l'assemblage de nanoparticules non-sphériques, *Henzie & al.* ont récemment réalisé des réseaux de nanoparticules d'or de forme cubique ou octaédrique (figure 1.19(e)). Du fait du très fort facettage de ces particules, elles vont pouvoir s'auto-organiser en des structures très complexes 2D ou 3D en fonction de la forme et des dimensions des motifs de piégeage (figure 1.19(f, g)) [Henzie 2013].

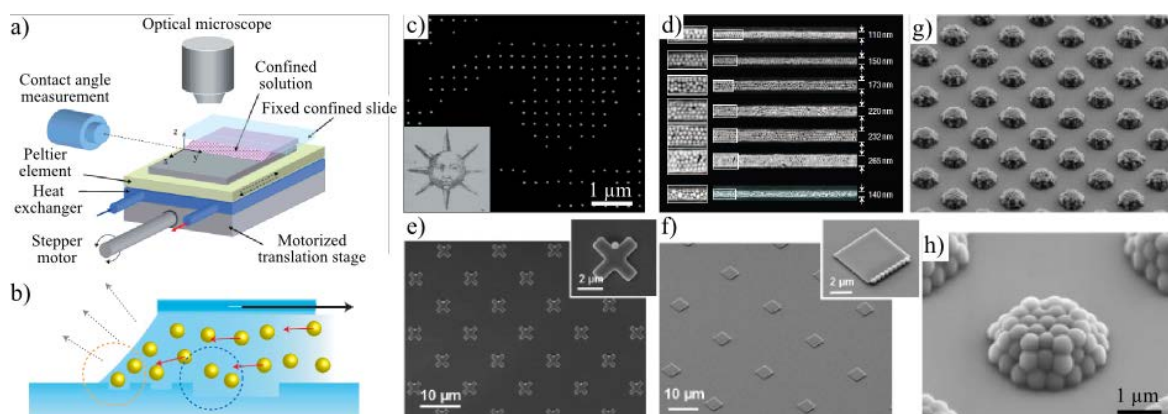


FIGURE 1.18 – (a, b) Dispositif et principe de l'assemblage par retrait d'une lame horizontale. (c, d) Assemblage de nanoparticules d'or de 60 nm avec une résolution de l'ordre de la particule unique, et dans des tranchées de largeur contrôlée. (e, f) Assemblage de nanoparticules de polystyrène de 500 nm sur des motifs en relief, de formes variées. (g, h) Fabrication de petits agrégats 3D de forme contrôlée à base de sphères de polystyrène de 500 nm [Kraus 2005, Kraus 2007, Malaquin 2007].

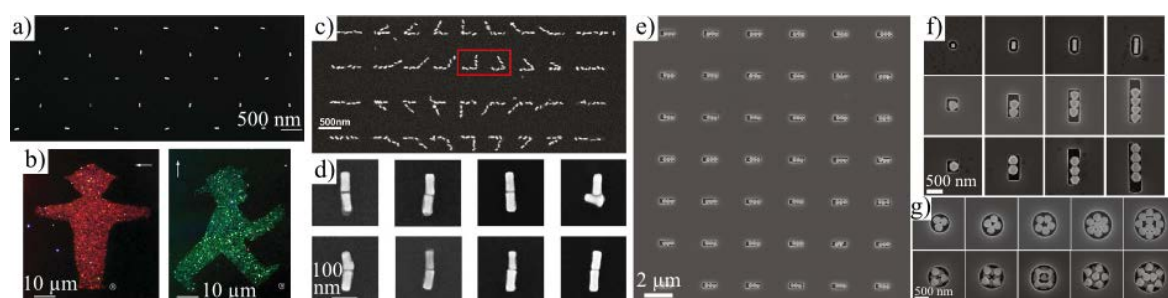


FIGURE 1.19 – (a, b) Dépôts orientés de nano-bâtonnets d'or uniques de 25 par 80 nm sur de grandes surfaces. (c, d) Fabrication de structures 2D de forme contrôlée [Holzner 2011, Kuemin 2012]. (e) Réseaux de structures 2D à base d'octaèdres d'or de 300 nm organisés en trimères. (f, g) Contrôle de l'organisation de cubes (122 nm), d'octaèdres (300 nm) et d'octaèdres tronqués (270) dans des motifs de forme, largeur et profondeur variables [Henzie 2013].

➤ Assemblage par retrait vertical d'un substrat

La méthode d'auto-assemblage de réseaux de particules mise au point par *Nagayama* a été reprise par de nombreuses équipes de recherche et adaptée à la fabrication de structures colloïdales déterministes. Rappelons que cette méthode consiste à **retirer verticalement** à une **vitesse contrôlée** un **substrat immergé dans un bain de suspension colloïdale**. En utilisant des substrats possédant des **motifs à contraste chimique** ou **topographique** il est possible de réaliser différents types de structures colloïdales (figure 1.20(a à c)). Ainsi *Maury & al.* ont fabriqué des lignes de largeur contrôlée ou des réseaux de petits agrégats en assemblant des nanoparticules de polystyrène sur des motifs chimiques (figure 1.20(d) et (e) respectivement) [Maury 2005]. *Lu & al.* ont quant à eux réalisé des bandes de largeur et hauteur contrôlées à partir de nanoparticules de polystyrène assemblées sur un échantillon en PDMS contenant des rides en guise de motifs topographiques (figure 1.20(f, g)) [Lu 2007]. Finalement le groupe de *Braun* a récemment combiné ces deux approches pour déposer de

façon contrôlée des particules micellaires de plusieurs centaines de nanomètres à base de polystyrène et de polyvinyl pyridine. La fonctionnalisation de la surface hors des motifs permet aux micelles très actifs chimiquement de se déposer uniquement au fond des motifs (figure 1.20(h)) [Arpin 2011].

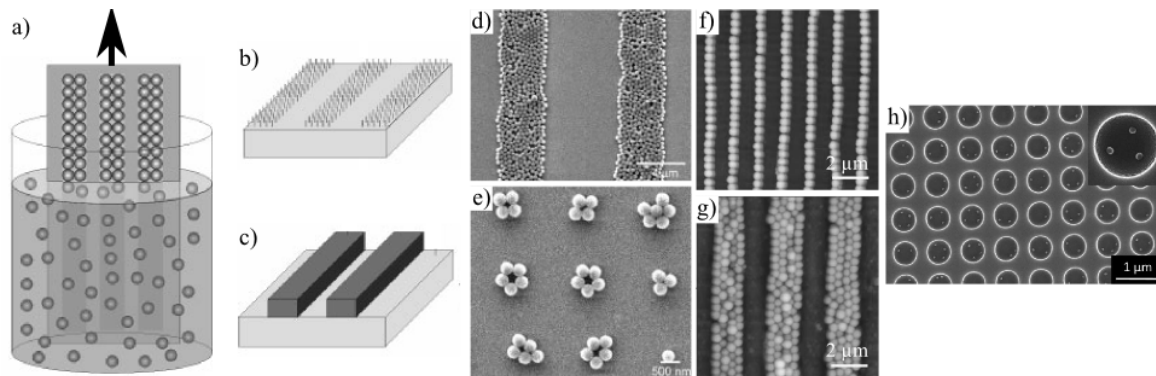


FIGURE 1.20 – (a à c) Principe de l'assemblage par retrait vertical d'un substrat contenant des motifs chimiques ou topographiques. (d, e) Réalisation de structures 2D sous forme de bandes ou de petits agrégats à l'aide de particules de polystyrène de 350 nm [Maury 2005]. (f, g) Assemblages de particules de polystyrène de 380 nm sous forme de lignes de dimensions variées sur des substrats en PDMS contenant des rides sub-micrométriques [Lu 2007]. (h) Couplage entre la fonctionnalisation de surface et les motifs topographiques pour l'assemblage de micelles de polystyrène/polyvinyl-pyridine [Arpin 2011].

➤ Assemblage par centrifugation sur un substrat

La technique d'**assemblage par centrifugation** fait partie des méthodes que l'on retrouve à la fois pour réaliser des réseaux auto-organisés et pour fabriquer des structures isolées. Dans le second cas l'**étalement par centrifugation** de la goutte de suspension colloïdale est effectué sur un **substrat lithographié**. L'étalement provoque l'amincissement de la couche de liquide déposée et par conséquent **accélère l'évaporation du solvant**. Les particules sont alors poussées à l'intérieur des motifs par les **forces de capillarité** (figure 1.21(a)). L'équipe de *Brueck* a utilisé cette méthode pour fabriquer entre autres des lignes de particules ou des réseaux d'objets individuels avec des nanoparticules de silice de 80 nm (figure 1.21(b) et (c) respectivement). La taille de chaque agrégat est alors contrôlée en modifiant la taille des motifs d'assemblage (figure 1.21(d)) [Xia 2004a, Xia 2004b]. Le groupe de *Nelson* a montré qu'il était possible de contrôler le taux de remplissage des motifs en jouant sur la concentration en particules de la suspension. Il est alors possible, à l'aide de motifs circulaires, de passer de structures annulaires 2D à des architectures 3D entièrement remplies de nanoparticules de 25 nm (figure 1.21(e) et (f) respectivement) [Dai 2013b].

L'équipe de *Nelson* a également réalisé des assemblages non plus avec des cavités, mais cette fois-ci avec des plots en PMMA. En ajustant le nombre, l'espacement et l'organisation des plots ainsi que la concentration en particules il est possible de générer des mono-couches de particules reliant les différents plots entre eux et ainsi créer des structures originales (figure 1.22(a à c)). En organisant des plots de façon intelligente ils sont par exemple parvenus à écrire le nom de leur laboratoire *IBM* (figure 1.22(d)) [Dai 2013a]. Finalement le développement récent de substrats très haute résolution par auto-assemblage de co-polymères à blocs

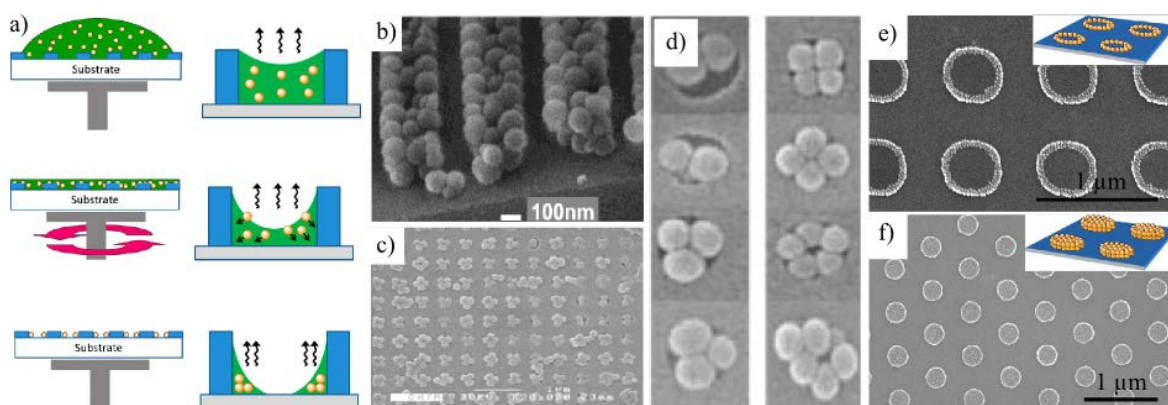


FIGURE 1.21 – (a) Principe de l'assemblage de colloïdes par centrifugation sur substrats lithographiés [Dai 2013b]. (b a d) Assemblages de particules de silice de 80 nm sous forme de lignes et de réseaux d'objets individuels de taille contrôlée [Xia 2004a, Xia 2004b]. (e, f) Structures en formes d'anneaux 2D ou de disques 3D réalisées par ajustement de la concentration en nanoparticules de 25 nm utilisée [Dai 2013b].

permet d'envisager l'intégration de particules de très petite taille. *Son & al.* ont par exemple réussi à assembler des particules coeur/coquille de CdSe/ZnS de 6 nm de diamètre dans des tranchées ou des plots avec des résolutions proches de la particule unique (figure 1.22(e) et (f) respectivement) [Son 2009]. *Liu & al.* ont également utilisé ce type de substrat pour assembler des nano-bâtonnets d'or de 22 par 48 nm. En fonction de la largeur des tranchées générées avec les co-polymères à blocs il est possible de contrôler le nombre de nano-bâtonnets déposés côte à côte dans chaque tranchée (figure 1.22(g, h)) [Liu 2013].

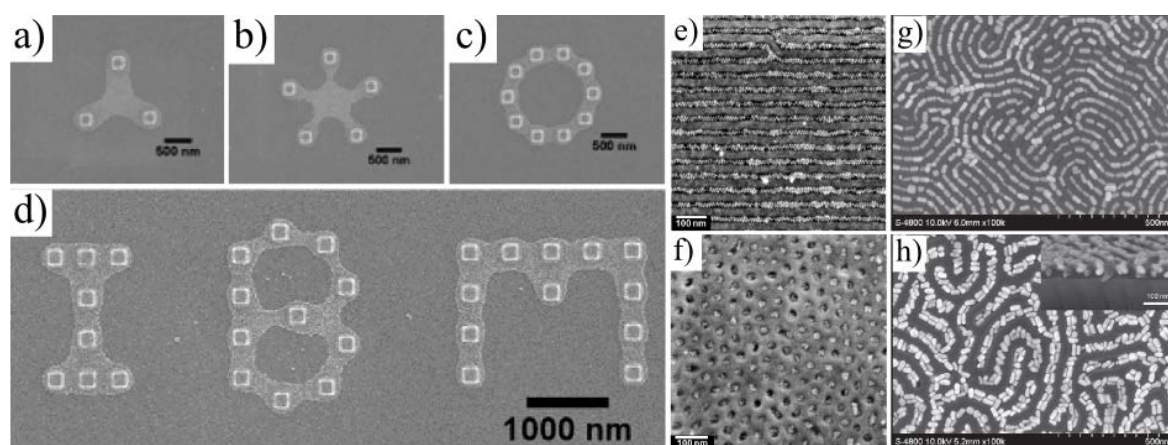


FIGURE 1.22 – (a à d) Mono-couches de nanoparticules de 25 nm réalisées à l'aide de motifs en relief organisés de différentes façons [Dai 2013a]. Particules colloïdales assemblées dans des motifs réalisés par auto-organisation de co-polymères à blocs. (e, f) Nanoparticules de CdSe/ZnS de 6 nm assemblées dans des lignes et des cylindres, respectivement [Son 2009]. (g, h) Nano-bâtonnets d'or de 22 par 48 nm assemblés dans des motifs de différentes largeurs [Liu 2013].

➤ Évaporation de micro-gouttes par déplacement vertical d'un capillaire

Finalement la dernière technique de fabrication d'objets individuels présentée est celle développée par le groupe de *Hart*. Cette méthode consiste à venir **mettre en contact un ménisque de liquide sur une surface à l'aide d'un capillaire**, puis à **éloigner ce capillaire** pour permettre la **formation d'une structure colloïdale**. Lorsque la goutte est mise en contact avec la surface, dont la **température est régulée**, l'évaporation du liquide provoque des **flux de convection** qui transportent les particules jusqu'à la ligne triple. Les particules commencent alors à s'auto-organiser. Puis le **substrat est descendu mécaniquement** ce qui provoque la **croissance de la structure colloïdale** au fur et à mesure qu'il est écarté du capillaire (figure 1.23(a, b)). Ainsi en jouant sur le **diamètre de contact de la goutte**, sur la **vitesse de retrait du substrat** et sur la **quantité de liquide contenue dans le capillaire** il est possible de fabriquer des architectures 3D coniques de forme et dimensions variables à base de particules de polystyrène de $10\ \mu\text{m}$ (figure 1.23(c, d)). En contactant le ménisque à des surfaces de diamètre plus petit que celui du capillaire il est également possible de déposer des petits agrégats de seulement quelques sphères (figure 1.23(e, f)). Finalement, des particules non-sphériques telles que des micro-cylindres en polymère peuvent aussi être déposées pour former des structures 3D (figure 1.23(g)) [Beroz 2012a, Beroz 2012b].

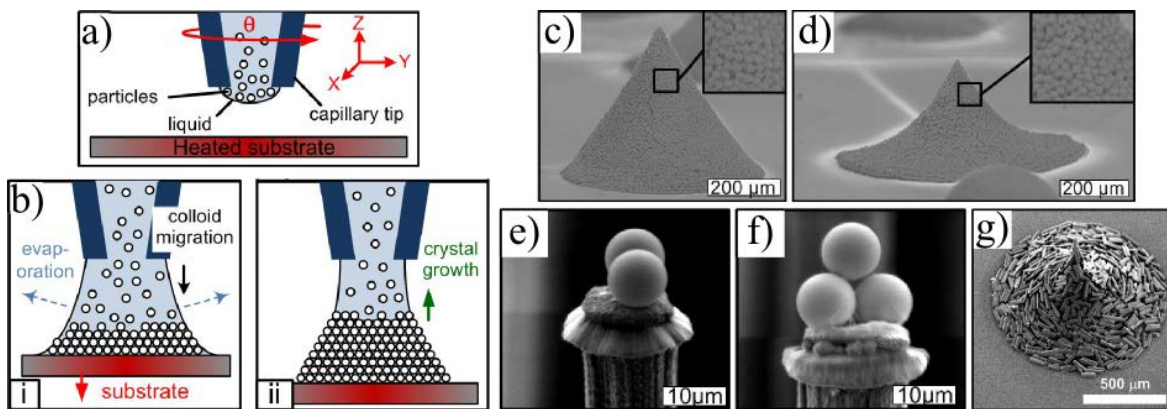


FIGURE 1.23 – (a, b) Principe de l'assemblage par retrait vertical d'un capillaire. (c, d) Formation de structures colloïdales coniques grande échelle à base de sphères de polystyrène de $10\ \mu\text{m}$. (e, f) Dépôt de petits agrégats de particules individuelles de polystyrène de $10\ \mu\text{m}$ sur des piliers de nanotubes de carbone. (g) Assemblage de micro-cylindres en polymère [Beroz 2012a, Beroz 2012b].

Résumé de la partie 1.2

La maîtrise des forces agissant sur les objets colloïdaux, et plus particulièrement des forces de capillarité a fait l'objet d'innombrables travaux afin de permettre le contrôle de l'organisation de particules colloïdales. Ces travaux ont mis à jour deux catégories d'objets, les structures auto-organisées à grande échelle, qualifiées de réseaux 2D ou 3D, et les structures discrètes regroupant l'ensemble des objets de taille finie et de forme contrôlée. Les méthodes d'assemblage par forces de capillarité ont alors été qualifiées de statiques dans le sens où elle permettait de structurer la matière de façon définitive, contrairement à la plupart des méthodes optiques, électriques et magnétiques qui ne permettaient qu'un contrôle dynamique de durée déterminée.

➤ Réseaux auto-organisés

L'état de l'art des techniques d'assemblage de réseaux auto-organisés a montré la présence de deux grandes familles de techniques : celles basées sur le contrôle naturel de l'évaporation d'une suspension colloïdale, et celles faisant appel à une action mécanique extérieure. Dans les deux cas, la fabrication des réseaux va être dictée par les forces de capillarité d'immersion latérales qui vont agir entre les particules lors de la formation d'un film mince de liquide sur une surface hydrophile. Concernant les méthodes naturelles, l'évaporation va avoir lieu verticalement, horizontalement ou en milieu confiné. La qualité des réseaux générés va alors dépendre de la température, du taux d'humidité et par conséquent de la vitesse d'évaporation.

En ce qui concerne les méthodes assistées mécaniquement, elles vont principalement être basées sur le déplacement d'une lame par rapport à un substrat. On va également trouver des techniques de centrifugation ou de transfert de couches auto-organisées à l'interface air/liquide. Pour l'ensemble des méthodes mécaniques, les paramètres clés vont être la concentration en particules, la vitesse de retrait de la lame ou de centrifugation, et la température.

L'ensemble de ces méthodes ont permis de fabriquer des réseaux 2D ou 3D de très grande qualité cristalline, à l'aide de nano- et micro-particules de nature et de forme variées. Ces travaux ont montré qu'il était possible de fabriquer des réseaux binaires ou trinaires en mélangeant plusieurs tailles de particules, et qu'il était possible d'implanter des défauts de forme contrôlée en travaillant sur des substrats structurés.

➤ Structures discrètes

Concernant la fabrication de structures colloïdales discrètes, les méthodes employées vont nécessiter l'utilisation de substrats structurés dont les motifs vont jouer un rôle crucial durant l'étape d'évaporation. La déformation de la ligne triple occasionnée par la présence des motifs topographiques va alors donner naissance à des forces de capillarité d'immersion normales. Celles-ci vont permettre l'assemblage en poussant les particules dans les motifs. Comme pour les méthodes de fabrication de réseaux auto-organisés, ce processus va pouvoir être contrôlé de façon naturelle, ou forcée par une action mécanique.

Parmi les techniques d'assemblage par évaporation naturelle, on retrouve les méthodes basées sur l'évaporation horizontale ou verticale, en milieu libre ou confiné. L'état de l'art a montré qu'il était possible de structurer des nano- et micro-particules sous forme d'agrégats 2D et 3D plus ou moins complexes. Le contrôle de ces structures va alors passer par la maîtrise de la température du substrat, du taux d'humidité de l'air ambiant et par la concentration en colloïdes. La taille des agrégats va quant à elle être dictée par le rapport de taille entre les particules utilisées et les motifs d'assemblage.

Finalement parmi les méthodes ayant recours à une action mécanique extérieure, on retrouve également la plupart des techniques misent au point pour la réalisation de réseaux auto-organisés. On peut citer entre autre le retrait horizontal et vertical d'un substrat, la centrifugation. Une dernière méthode plus originale vient s'ajouter aux précédentes et est basée sur le retrait vertical d'un capillaire. L'ensemble de ces procédés permet également la création de structures colloïdales 2D ou 3D à partir de nano- et micro-particules sphériques ou de forme complexe. La qualité des assemblages est dictée par la température, la vitesse de retrait ou de centrifugation du substrat ainsi que la concentration en particules.

1.3.1 Principe de l'assemblage par forces de capillarité

La fabrication d'objets déterministes repose principalement sur l'utilisation de substrats contenant des motifs physiques (ou chimiques). C'est donc au niveau de l'interaction entre ces motifs et le ménisque de liquide que va se jouer l'assemblage.

La figure 1.25 présente de manière schématique les phénomènes physiques intervenant lors du **dépôt d'une goutte de suspension colloïdale sur un substrat contenant des motifs lithographiés**. On peut constater que cette situation va engendrer l'apparition de **deux forces qui vont agir conjointement sur les particules colloïdales**. La première force à agir sur les particules est la **force hydrodynamique d'entraînement** notée F_d . Cette force a pour origine les flux convectifs (J_w) générés par la différence d'évaporation entre le centre de la goutte et l'interface triple (air/liquide/solide). Dans le cas d'une particule sphérique de rayon R cette force s'exprime par [Nepomnyashchy 2002] :

$$F_d = 6\pi\mu R v_p \quad (1.4)$$

où μ correspond à la viscosité dynamique du milieu de suspension et v_p à la vitesse de la particule. Cette force hydrodynamique d'entraînement va avoir pour effet de **transporter les particules du centre de la goutte jusqu'à la ligne triple**.

Une fois à l'interface triple les particules vont générer par leur présence une **déformation locale du ménisque de liquide**. En réaction à cette déformation, une **force de capillarité** F_c va apparaître le long de l'interface particules/liquide/air. La résultante de l'ensemble de ces forces s'appelle la **force de capillarité nette**, notée F_{Nc} , et s'exprime par :

$$F_{Nc} = 2\pi R \gamma \cos \alpha \cos(\theta_p + \alpha) \quad (1.5)$$

où γ est la tension superficielle du solvant, α est l'angle d'immersion de la particule et θ_p l'angle de contact formé par le liquide sur la surface de la particule. On peut voir dans l'encadré de la figure 1.25 que cette force est **perpendiculaire au ménisque de liquide**. Elle va donc **pousser les particules en direction de la surface** et par conséquent **au fond des motifs lithographiés**.

Bien que ces deux forces apparaissent de façon naturelle lors du dépôt d'une goutte sur un substrat lithographié, il n'en résulte pas systématiquement un assemblage de bonne qualité. En effet deux paramètres principaux vont déterminer le taux de réussite de l'assemblage :

- Le premier paramètre est **la concentration en particules au niveau de la ligne triple**. En effet une concentration trop faible va engendrer une absence de particule en

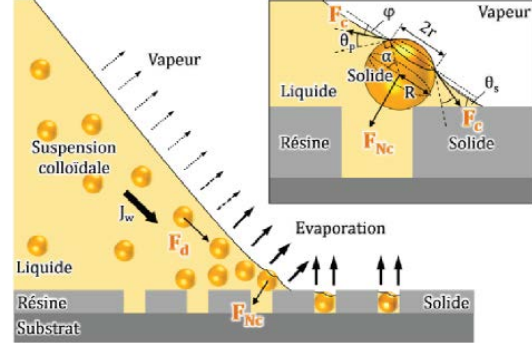


FIGURE 1.25 – Schéma de principe de l'assemblage par forces de capillarité sur un substrat lithographié. J_w correspond au flux de liquide induit par l'évaporation et F_d est la force hydrodynamique d'entraînement résultant de ce flux convectif. F_c est la force de capillarité qui agit sur la particule au niveau de l'interface particule/liquide/air et F_{Nc} est la force de capillarité nette qui pousse les particules dans les motifs [Rivera 2009a].

1.3. L'assemblage par forces de capillarité assisté par convection forcée, au LTM

face de certains motifs et par conséquent un mauvais taux de remplissage. Ce paramètre va être dicté par l'**intensité des flux de convection** généré pendant l'évaporation ;

- Le second paramètre est l'**angle de contact (θ_s) entre la suspension colloïdale et le substrat d'assemblage**. En effet la valeur de cet angle va modifier non pas l'amplitude mais la **direction de la force de capillarité nette**. La figure 1.26 décrit les trois situations possibles. Lorsque l'angle de contact est trop faible ($\theta_s < 35^\circ$), la force de capillarité est orientée presque perpendiculairement au substrat. Il y a donc risque de dépôt aléatoire en dehors des motifs. Dans le cas opposé, lorsque l'angle de contact est trop élevé ($\theta_s > 55^\circ$) la force de capillarité est dirigée vers le liquide. Les particules sont alors repoussées dans le liquide, ce qui conduit à un taux de remplissage très faible. **Finalement un angle de contact d'environ 45° est idéal pour permettre le dépôt uniquement dans les motifs**. Il est à noter que l'angle de contact va également jouer sur la **force hydrodynamique d'entraînement** puisque l'intensité des flux de convection va **varier en fonction de l'angle**.

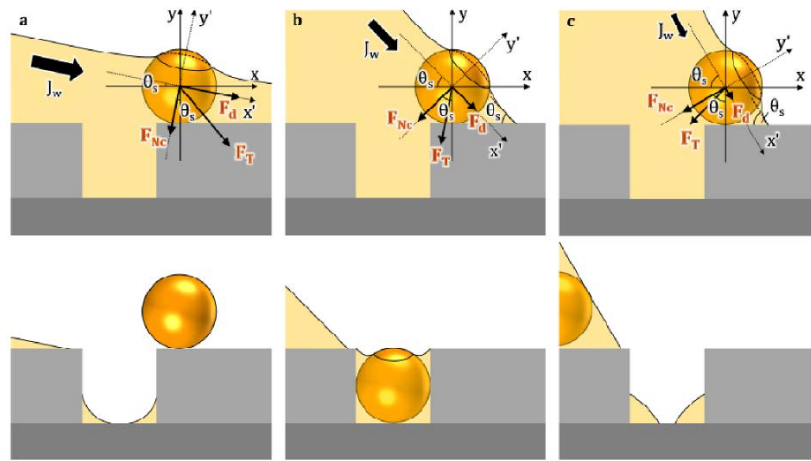


FIGURE 1.26 – Schéma de principe de l'effet de l'angle de contact θ_c sur la réussite de l'assemblage, pour trois situations différentes. (a) $\theta_s < 35^\circ$, angle trop faible provoquant un dépôt aléatoire. (b) $\theta_s = 45^\circ$ angle idéal pour un bon assemblage. (c) $\theta_s > 55^\circ$ angle trop élevé ne permettant pas le dépôt des particules. [Rivera 2009b]

Ces deux paramètres, l'**angle de contact** et la **concentration en particules**, vont quant à eux être **dictés** par la **nature de la suspension colloïdale** et par des **conditions environnementales**. Chacun de ces paramètres va agir soit sur la force hydrodynamique d'entraînement, soit sur la force de capillarité :

- **La nature des particules** : elle va agir sur l'**intensité** de la **force de capillarité**. Plus l'énergie de surface entre les particules et le solvant va être élevée et plus la force de capillarité sera importante. Des **particules hydrophiles** seront donc très adaptées ;
- **La nature du solvant** : elle va agir sur l'**angle de contact** entre le liquide et le substrat. Comme nous l'avons vu, cet angle intervient dans l'orientation de la force de capillarité. Le solvant devra donc être choisi judicieusement en fonction du substrat d'assemblage ;
- **La température** : elle va agir sur l'**intensité** des **mouvement de convection**. Plus le gradient de température dans la goutte sera élevé et plus les mouvements de convection seront importants. De plus la température va également jouer un rôle sur l'**énergie de**

surface entre le liquide et le substrat ;

- **Le taux d'humidité** : il va lui aussi agir sur les **mouvements de convection**. Plus le taux d'humidité sera faible et plus l'évaporation sera importante. Par conséquent une faible humidité de l'air ambiant entraînera une forte intensité de la force hydrodynamique d'entraînement.

Ainsi, on peut conclure que si l'évaporation est réalisée à l'air libre sans avoir pris soin de contrôler la température, le taux d'humidité, et la nature des interactions entre le solvant et le substrat, celle-ci aura très peu de chance d'aboutir à un résultat convaincant. C'est donc dans la perspective de maîtriser ce procédé que le laboratoire a développé depuis 2006 un système expérimental permettant d'ajuster ces différents paramètres, et ainsi contrôler la fabrication de structures colloïdales déterministes.

1.3.2 Descriptif du banc d'assemblage développé au LTM

Avant toute chose, il est important de préciser que le dispositif qui va être décrit dans la suite est celui qui était présent au commencement de cette thèse. Ce dispositif a déjà fait l'objet d'une première thèse concernant le développement du procédé [Rivera 2009b] puis d'une seconde thèse axée sur la fabrication de structures plasmoniques et photoniques planaires [Lecarme 2011a].

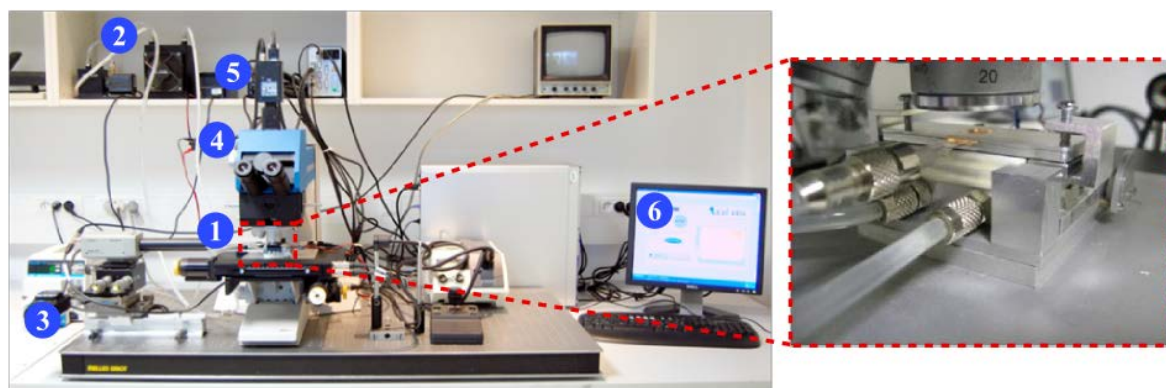


FIGURE 1.27 – Photographie du banc expérimental d'assemblage par force de capillarité. (1) cellule micro-fluidique, (2) système de refroidissement par circulation d'eau, (3) pompe péristaltique, (4) microscope optique, (5) caméra, (6) ordinateur. L'encadré présente un agrandissement de la cellule micro-fluidique.

Le banc expérimental développé au laboratoire est présenté sur la figure 1.27. Comme on peut le voir il est composé de **six éléments principaux** que nous allons décrire brièvement. **Le coeur de ce système est la cellule micro-fluidique** (encadrée en rouge sur la figure 1.27).

➤ Descriptif du banc d'assemblage

Les différents constituants du système d'assemblage sont les suivants :

- **La cellule micro-fluidique** : elle est l'élément principal du dispositif. C'est dans la cellule que va s'effectuer l'évaporation contrôlée de la suspension colloïdale à assembler.

1.3. L'assemblage par forces de capillarité assisté par convection forcée, au LT33

La constitution détaillée de cette cellule est décrite dans le paragraphe suivant ;

- **Le système de refroidissement par circulation d'eau** : il est relié à un module thermoélectrique à effet Peltier placé sous la cellule micro-fluidique. L'association de ces deux éléments permet de **réguler de manière rapide et précise la température du substrat d'assemblage** sur une gamme de températures allant de -20 à 180°C ;
- **La pompe péristaltique** : elle est reliée à la cellule micro-fluidique par le biais d'un tuyau lui même fixé à une aiguille. Cette aiguille est quant à elle insérée dans la cellule par le biais d'un canal. La pompe péristaltique permet d'aspirer l'air saturé en vapeur d'eau à l'intérieur de la cellule et ainsi **réguler le taux d'humidité** afin de **contrôler la vitesse d'évaporation**. La gamme de débit accessible s'étend de 7 à 480 mL/min ;
- **Le microscope optique** : il sert dans un premier temps de support pour la cellule micro-fluidique qui est fixé sur les platines xy. De plus il permet l'**observation *in situ*** du procédé d'assemblage. Il est constitué d'un système d'éclairage permettant l'observation en **champ clair** et en **champ sombre**, ainsi qu'une série d'objectifs de grossissement allant de $\times 2,5$ à $\times 50$. **Durant la thèse un second système d'éclairage a été implémenté pour permettre l'observation de la fluorescence**. Ce système est constituée d'une LED bleue ($\lambda = 465\text{nm}$) fixée à l'arrière du microscope, et d'un cube optique comprenant un filtre d'excitation ($\lambda = 465\text{nm}$), un miroir dichroïque ($\lambda = 465\text{nm}$) et un filtre de collection ($\lambda = 465\text{nm}$) ;
- **La caméra** : elle est fixée sur l'une des sorties du microscope et permet d'**acquérir en direct des images ou des vidéos** de l'assemblage ;
- **L'ordinateur** : il contient un programme LabVIEW permettant l'**automatisation du procédé** et la **récupération des données**. Il est ainsi possible de récupérer les données de température et de débit d'aspiration mais également de les contrôler à distance. De plus il est possible d'**enregistrer des séquences vidéo** de l'assemblage réalisé.

➤ Descriptif de la cellule micro-fluidique

Comme nous l'avons déjà précisé, la **cellule micro-fluidique** est l'**élément principal de notre système d'assemblage**. C'est à l'intérieur que va se dérouler l'évaporation de la suspension colloïdale. Cette cellule est présentée schématiquement sur la figure 1.28. On peut voir qu'elle est constituée d'un **substrat lithographié** dans lequel seront assemblées les particules colloïdales. Ce substrat joue également le rôle de socle sur lequel est déposée un **espaceur en PDMS**. Celui-ci va permettre de contenir un petit volume de liquide qui servira à l'assemblage. Le tout est recouvert par une **lamelle de verre** afin de créer une enceinte confinée dans laquelle l'atmosphère pourra être contrôlée très finement. L'ensemble est placé dans un **support en aluminium** sur la cellule Peltier et maintenu en place par une **lame métallique** et **deux clips à vis**. Ce système permet de rigidifier la cellule et d'assurer une bonne étanchéité entre les différents éléments.

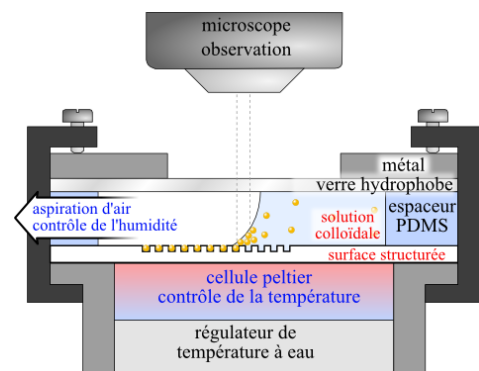


FIGURE 1.28 – Schéma du montage expérimental développé pour l'assemblage par forces de capillarité assisté par convection [Lecarme 2011a].

Fabrication de l'espaceur en PDMS

Le choix du **PDMS** comme matériau pour la fabrication de l'espaceur a été déterminé pour sa **facilité d'utilisation**, sa **capacité à reproduire une forme usinée**, sa **résistance aux solvants** (acétone, isopropanol), et son **caractère hydrophobe** permettant un mouillage convenable lors de l'étape de remplissage. Les étapes nécessaires à la fabrication de l'espaceur sont décrites sur la figure 1.29.

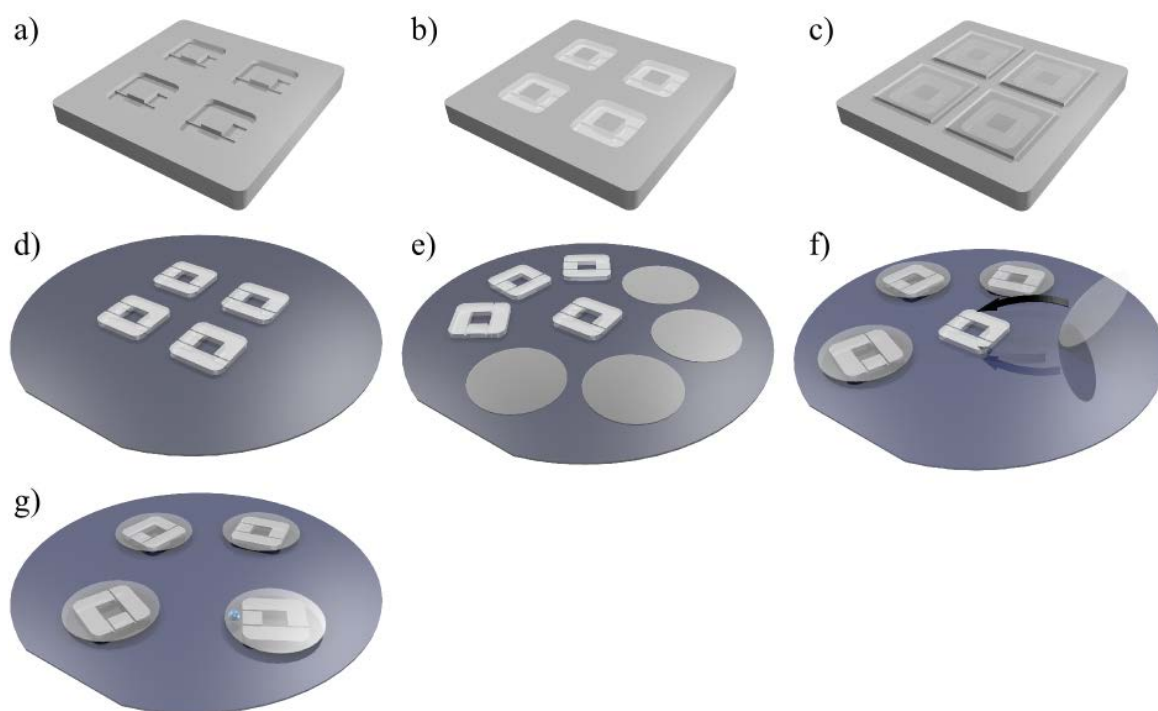


FIGURE 1.29 – Résumé des étapes de fabrication de la cellule micro-fluidique. (a) Usinage d'un moule en aluminium par fraisage numérique. (b) Dépôt d'une petite quantité de PDMS dans chaque cavité. (c) Application d'une lame de verre pour éliminer le surplus de PDMS et lisser la surface. (d) Recuit et démoulage des espaceurs en PDMS après retrait des lames de verre. (e) Réalisation d'un plasma d'oxygène sur des lamelles de verre et sur la face supérieure des espaceurs. (f) Mise en contact des lamelles de verre avec les espaceurs. (g) Traitement hydrophobe du verre par application d'une couche anti-adhésive

Dans un premier temps un moule en aluminium a été usiné à l'aide d'une fraiseuse numérique de la société *Cielle* après avoir été dessiné en 3D avec le logiciel *SolidWorks*. Le moule a été dessiné de façon à permettre la fabrication de plusieurs espaceurs à la fois en ayant recours à une seule et unique étape de moulage. Ainsi comme le montre la figure 1.29(a), le moule comporte 4 emplacements identiques qui vont pouvoir contenir chacun un espaceur. Chaque emplacement est constitué d'une cavité de 16×16 mm de largeur et de 1,5 mm de hauteur. Au centre de la cavité est présent un plot de 6×6 mm de largeur qui va servir à définir le volume de remplissage de la cellule micro-fluidique. Trois canaux de $500 \mu\text{m}$ de largeur reliant le plot central aux bord de la cellule ont également été usinés. Le premier canal en haut à droite de la cavité va permettre d'insérer l'aiguille de remplissage. Le second canal coté droit va lui servir à insérer l'aiguille reliée à la pompe péristaltique. Quant au dernier canal coté gauche, il va jouer le rôle d'évent pour éviter l'apparition d'une dépression trop grande au sein de la cellule lors de l'aspiration.

1.3. L'assemblage par forces de capillarité assisté par convection forcée, au LT34

La seconde étape consiste à préparer la solution de PDMS. Le PDMS est un polymère thermo-réticulable très utilisé dans le domaine de la micro-fluidique. Ce polymère vendu en kit (Sylgard 184 de la société *Dow Corning*) est préparé en mélangeant un monomère avec un agent réticulant dans un ratio massique de 10 :1. Une fois le mélange bien homogène, une étape de dégazage est nécessaire pour évacuer les bulles d'air emprisonnées lors du mélange. Après dégazage total, une petite quantité du mélange est versée dans chaque motif du moule en aluminium (figure 1.29(b)). Une lame de verre est alors déposée au dessus de chaque cavité pour permettre à la fois d'évacuer le surplus de PDMS mais également d'obtenir une surface bien lisse (figure 1.29(c)). Le moule est ensuite placé sur une plaque chauffante à 150 °C pendant 10 min afin de réticuler le PDMS. Une fois le recuit terminé, les lames de verre sont retirées et chaque espaceur est démoulé (figure 1.29(d)).

Préparation de la lame de verre

Les lames de verre servant de capot aux cellules micro-fluidiques sont dans un premier temps nettoyées dans un mélange d'acide sulfurique et d'eau oxygénée en volume égal, afin de retirer tous déchets organiques présents sur la surface. Elles sont ensuite placées, ainsi que les espaceurs en PDMS, dans un bâti de gravure ionique réactive (*Plassys*) afin de subir un plasma d'oxygène pendant 10 sec ((figure 1.29(e)). Les faces oxydées de chaque lamelle de verre et espaceur sont alors mises en contact deux à deux (figure 1.29(f)). Le plasma d'oxygène va avoir pour effet de générer un couplage covalent irréversible entre ces deux éléments. L'intérêt est d'avoir une cellule parfaitement hermétique pour éviter toute infiltration après le remplissage par la suspension colloïdale. Finalement les cellules sont rendues hydrophobes en réalisant un traitement de surface par chimisorption d'une couche d'Optool DSX (*Daikin Industries*) (figure 1.29(g)) [Rivera 2009a].

> Réalisation d'un assemblage

Protocole expérimental

Le protocole expérimental mis en place pour la réalisation d'un assemblage est le même quelque soit la suspension colloïdale ou le substrat utilisé. Dans un premier temps le socle en aluminium est positionnée sur la cellule Peltier. Le substrat d'assemblage est alors placé au centre du socle dans l'emplacement prévu à cet effet, puis il est recouvert par l'espaceur accompagné de la lame de verre. Le couvercle métallique est ensuite placé sur l'ensemble et fixé à l'aide des clips à vis (figure 1.30(a)).

Une fois la cellule en place, le remplissage peut être effectué. Pour cela, environ 50 μL de la suspension colloïdale sont prélevés et injectés dans la cellule à l'aide d'une seringue. L'injection est réalisée de manière à former un ménisque bien droit entre la lamelle de verre et le substrat d'une part, et entre les flancs gauche et droit de l'espaceur d'autre part. L'aiguille reliée à la pompe péristaltique est ensuite insérée dans le canal dédié 1.30(b)). Lorsque la cellule est montée et remplie, l'assemblage peut démarrer. Pour cela, l'aspiration est déclenchée et la température du Peltier est réglée à 27 °C. Une fois que la ligne triple commence à se déplacer le débit d'aspiration et la température sont ajustés petit à petit jusqu'aux valeurs requises pour l'assemblage. Comme nous allons le voir par la suite, ces valeurs vont avoir une importance capitale sur l'évaporation de la suspension colloïdale. Finalement, lorsque l'assemblage est terminé, l'aspiration est coupée et le Peltier est remis à température ambiante. La cellule peut alors être démontée et nettoyée.

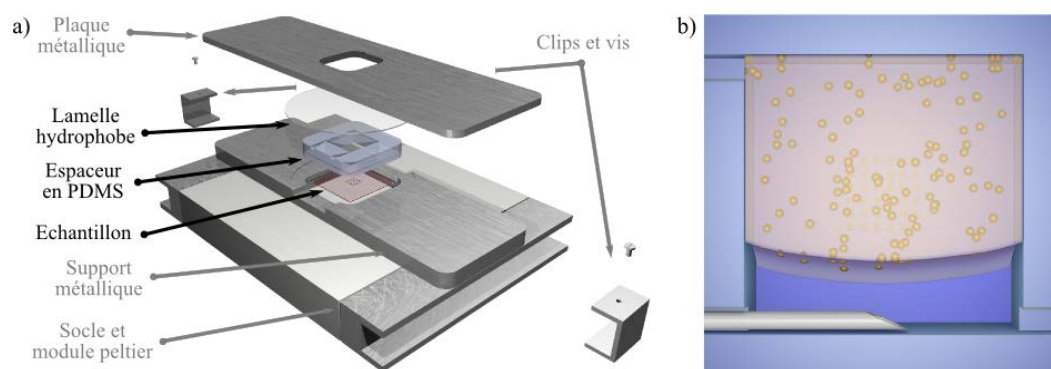


FIGURE 1.30 – (a) Schéma 3D du montage de la cellule micro-fluidique sur la cellule Peltier [Lecarme 2011a]. (b) Schéma 3D de la cellule micro-fluidique après injection de la suspension colloïdale et insertion de l'aiguille d'aspiration.

Influence des paramètres d'assemblage

Comme nous venons de le préciser, les **valeurs d'aspiration** et de **température** vont devoir être **ajustées** au cours de l'évaporation pour **permettre l'assemblage de la suspension colloïdale**. Ces valeurs vont **dépendre** de la **taille des particules** utilisées, de la **densité** et du **volume des motifs d'assemblage**. Pour chaque situation ces paramètres devront donc être ajustés. Le choix des valeurs les plus adaptées est basé sur des observations expérimentales. En effet la température et le débit d'aspiration vont avoir une **influence** sur la **vitesse de déplacement de la ligne triple**, sur l'**angle de contact** et enfin sur l'**intensité des mouvements de convection** [Rivera 2009a]. La variation des deux premiers paramètres en fonction des paramètres d'assemblage est présentée sur la figure 1.31.

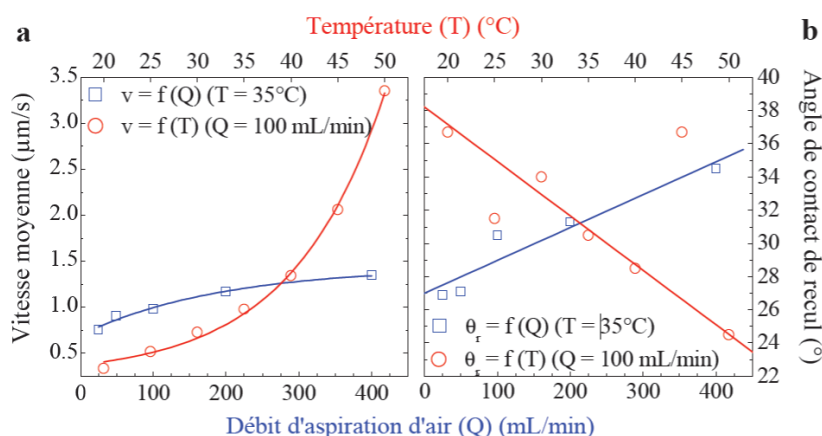


FIGURE 1.31 – Influence des paramètres d'assemblage (débit d'aspiration et température) sur la vitesse de déplacement de la ligne triple et sur l'angle de contact entre la suspension colloïdale et le substrat [Rivera 2009a].

On peut voir que l'**augmentation de la température et du débit d'aspiration** provoque une **hausse de la vitesse de déplacement**. En effet l'augmentation de la température ainsi que la réduction du taux d'humidité dans la cellule vont dans le sens d'une accélération de l'évaporation. Ainsi, plus l'évaporation est importante et plus la vitesse de déplacement du liquide est élevée.

1.3. L'assemblage par forces de capillarité assisté par convection forcée, au LTM

On observe un comportement différent sur l'évolution de l'**angle de contact**. Ce dernier **diminue avec la température** car la tension superficielle du liquide diminue lorsque la température augmente. En revanche, l'**augmentation de l'aspiration** produit l'effet inverse. En effet l'aspiration de l'air dans la cellule a pour conséquence de refroidir localement le ménisque de liquide. Ce refroidissement engendre alors une augmentation de la tension superficielle et donc un **accroissement de l'angle de contact**.

Finalement la **température** va avoir **peu d'influence sur l'intensité de convection** tandis que l'**augmentation du débit d'aspiration** va provoquer une **forte augmentation de la convection**. Plus la convection sera élevée et plus la concentration en particules à la ligne triple sera importante.

Le fait de pouvoir ajuster finement ces différents paramètres va apporter une très grande flexibilité à notre système d'assemblage. Il va donc nous être possible de travailler avec une grande variété d'objets que ce soit en terme de taille ou de matériau, ainsi qu'avec des substrats aux caractéristiques diverses et variées (le matériau, la taille, la forme, la densité des motifs).

1.3.3 Bibliothèque d'objets assemblés

Depuis le développement du banc expérimental, les travaux effectués au LTM ont donné lieu à de nombreux résultats concernant l'élaboration de structures colloïdales planaires. Grâce à cette technique un large panel d'objets ont pu être assemblés tels que des nanoparticules de Fe-Pt ou d'argent, des cristaux semi-conducteur (CdSe/ZnS), des micro-sphères de silice, mais également des objets biologiques comme des vésicules ou de l'ADN. Toutefois notre équipe s'est spécialisée dans la manipulation de particules de polystyrène et d'or.

La figure 1.32 présente un échantillon des structures colloïdales réalisées à partir de particules d'or et de polystyrène. On peut voir que notre technique permet de fabriquer des structures larges de particules auto-organisées, contenant de quelques dizaines (figure 1.32(f, g)) à quelques milliers de colloïdes (figure 1.32(b, c)). Il est également possible de fabriquer des structures de taille très restreinte comme par exemple des chaînes de particules contenant 1 à 5 particules (figure 1.32(j)) ou bien des dimères dont il est possible de contrôler l'inter-distance en jouant sur la taille des motifs d'assemblage (figure 1.32(k)). Finalement la palette des objets présentés sur la figure 1.32 montre l'étendue des possibilités d'assemblage de notre technique en terme de taille de particules. En effet les objets présentés sont constitués de particules de taille allant de 50 nm jusqu'à 1 μm , ce qui correspond à un échantillon très représentatif de la taille des objets colloïdaux défini dans la partie 1.1.

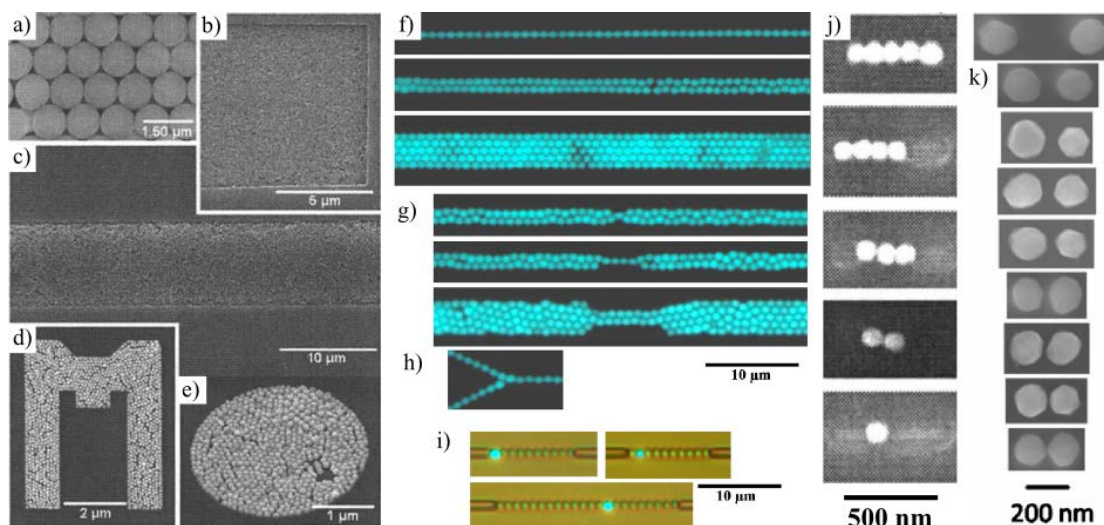


FIGURE 1.32 – Exemples de structures colloïdales réalisées par la méthode d'assemblage du LTM. Assemblages compacts de sphères de polystyrène de 1 μm (a), 50 nm (b) et 200 nm (c), et de nanoparticules d'or de 100 nm (d) et (e) [Rivera 2008]. Chaînes de billes de polystyrène de 1 μm de largeur variable (f), contenant des fonctions rétrécissement (g) et des jonctions y (h). (i) Guides de billes de polystyrènes de 1 μm contenant une particule fluorescente [Lecarme 2010]. (j) Chaînes de nanoparticules d'or de 100 nm contenant 1 à 5 particules [Rivera 2008]. (k) Dimères d'or d'inter-espace variable à base de nanoparticules d'or de 150 nm [Lecarme 2011b].

Résumé de la partie 1.3

Le banc expérimental d'assemblage par forces de capillarité mis en place au laboratoire a été décrit. Les principes physiques sur lesquels le procédé repose ont été détaillés ainsi que sa mise en place expérimentale.

➤ Principe physique

Il a été montré que lorsqu'une goutte de suspension colloïdale était déposée sur un substrat structuré, une interface triple était formée entre l'air, le liquide et le substrat. L'évaporation naturelle de la goutte va alors engendrer de forts mouvements de convection du liquide, du centre vers l'interface triple. Cette convection va être accompagnée d'une force hydrodynamique d'entraînement qui va transporter les colloïdes vers le bord de la goutte. Les particules vont alors provoquer une déformation locale du ménisque de liquide, et une force va apparaître en opposition. Cette force dite de capillarité va avoir pour effet de pousser les particules dans les motifs de la surface.

Nous avons vu que ce processus avait lieu de façon naturelle mais que son efficacité était dépendante de certains paramètres. Ces paramètres ont été définis comme étant l'angle de contact entre la suspension et le substrat, et la concentration en particules au niveau de la ligne triple. Le premier paramètre doit être ajusté pour être proche de 45° tandis que le second doit permettre un remplissage homogène de la ligne triple. Il a alors été montré que ces paramètres dépendaient de la nature hydrophile ou hydrophobe des particules, de la tension de surface du solvant et de deux paramètres environnementaux, la température et le taux

1.3. L'assemblage par forces de capillarité assisté par convection forcée, au LTM

d'humidité. L'ensemble de ces paramètres vont alors agir sur les forces hydrodynamiques d'entraînement et la forces de capillarité.

➤ Mise en place expérimentale

Afin de contrôler le processus d'assemblage des particules colloïdales sur un substrat structuré, le LTM a développé un banc expérimental. L'élément principal de ce système a été décrit comme étant la cellule microfluidique. Cette dernière va permettre l'évaporation contrôlée d'une goutte de suspension colloïdale dans un milieu confiné. Pour ce faire, un espaceur en PDMS recouvert d'une lamelle de verre est déposé sur le substrat qui va accueillir les particules. Cette cellule est alors déposée sur un contrôleur Peltier permettant d'ajuster finement la température du substrat. Après avoir rempli partiellement la cellule, cette dernière est reliée à une pompe péristaltique qui va permettre de contrôler le taux d'humidité.

Les paramètres d'assemblage, à savoir la température et le débit d'aspiration vont devoir être adaptés en fonction du substrat et des particules à assembler, de façon à optimiser le taux de remplissage des motifs. Il vont agir sur la vitesse de déplacement de la ligne triple, sur l'angle de contact et finalement sur l'intensité des mouvements de convection.

➤ Performances

Nous avons pu voir que la technique d'assemblage développée au LTM permettait la fabrication de structures colloïdales à base de nanoparticules mais également de micro-sphères. Il a été montré qu'il était possible de fabriquer des structures allant de la particule unique jusqu'à des réseaux compacts de plusieurs milliers de colloïdes. Divers matériaux et formes de structures ont également été présentées. Afin de rendre compte des performances de notre technique les résultats obtenus ont été ajoutés à la courbe 1.24 présentant les résultats de l'état de l'art. Ainsi on peut voir sur la figure 1.33 que notre technique permet d'atteindre une grande diversité d'objets en terme de taille de particules utilisées et de taille de structures fabriquées.

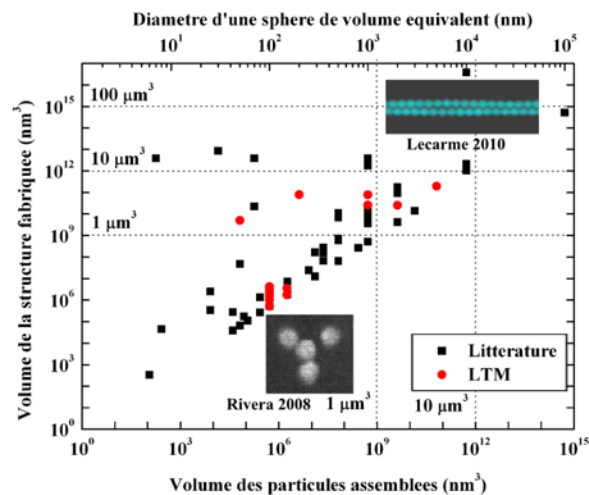


FIGURE 1.33 – Graphique présentant le volume des structures colloïdales discrètes fabriquées par la méthode d'assemblage développée au LTM, en fonction du volume des objets utilisés. Comparaison avec les données de la littérature.

1.4 Les particules colloïdales dans le domaine de l'optique

Nous avons vu que depuis plusieurs années les chercheurs s'étaient efforcés à développer des méthodes permettant de contrôler les micro- et nano-particules à l'échelle de l'objet unique. Ces travaux ont été en grande partie motivés par les promesses de **propriétés nouvelles** qu'ont à offrir ces objets. En effet à cette échelle de taille le **rapport surface sur volume** devient **non-négligeable**, et les objets se retrouvent **de l'ordre de grandeur des longueurs d'onde du domaine visible**. Les photons vont alors interagir avec la matière d'une façon tout à fait originale et ainsi engendrer des **propriétés spécifiques à cette échelle de taille nanométrique**.

1.4.1 Propriétés optiques des particules colloïdales

Les interactions entre un rayonnement électromagnétique et une particule sont décrites par la **théorie de Mie**. Cette théorie proposée par Gustave Mie ([Mie 1908]) est basée sur la résolution analytique des **équations de Maxwell** dans le cas d'une **particule sphérique** dans un **milieu homogène**, en interaction avec une **onde plane incidente**. Elle est généralement utilisée pour des **particules de taille supérieure à quelques nanomètres**. En effet, en dessous de cette taille des phénomènes quantiques doivent être pris en compte pour décrire ces interactions.

La théorie de Mie permet à la fois de calculer la **répartition du champ électromagnétique autour de la particule**, mais également la **réponse en champ lointain**. Cette dernière est caractérisée entre autres par la **section efficace de diffusion Q_{scat}** , c'est-à-dire la portion du faisceau incident qui a été diffusée par la sphère. L'expression de cette grandeur est donnée par [Kreibig 1995] :

$$Q_{scat} = \frac{2\pi}{|\vec{k}|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) (|a_L|^2 + |b_L|^2) \quad (1.6)$$

où \vec{k} est le vecteur d'onde et a_L et b_L sont les coefficients de Mie donnés par :

$$a_L = \frac{m\Psi_L(mx)\Psi'_L(x) - \Psi'_L(mx)\Psi_L(x)}{m\Psi_L(mx)\zeta'_L(x) - \Psi'_L(mx)\zeta_L(x)} \quad (1.7)$$

$$b_L = \frac{\Psi_L(mx)\Psi'_L(x) - m\Psi'_L(mx)\Psi_L(x)}{\Psi_L(mx)\zeta'_L(x) - m\Psi'_L(mx)\zeta_L(x)} \quad (1.8)$$

L correspond à l'ordre multipolaire (dans la théorie de Mie la particule est considérée comme une somme d'objets multipolaires d'ordre $L = 1, 2, \dots, \infty$). x est un paramètre de taille donné par $x = \pi D/\lambda$ où D correspond au diamètre de la particule. Ψ_L et ζ_L sont les fonctions cylindriques de Riccati-Bessel. m est quant à lui l'indice de réfraction relatif correspondant au rapport entre l'indice de réfraction n de la particule et l'indice du milieu environnant. Il est à noter que l'**indice de réfraction** de la particule dépend de la longueur d'onde et est relié à la **fonction diélectrique** du matériau ε par la relation :

$$n(\lambda) = \sqrt{\varepsilon(\lambda)} \quad (1.9)$$

Cette **fonction diélectrique** décrit la façon dont les photons vont interagir avec les électrons présents dans un matériau. En effet aux fréquences optiques, cette interaction va engendrer un **déplacement local des électrons** et par conséquent une **polarisation de la matière**. Dans le cas des **matériaux isolants** celle-ci va dépendre uniquement des **électrons de la bande de valence**. Tandis que pour les **métaux**, les **électrons de la bande de conduction** vont également jouer un rôle important. Quoi qu'il en soit cette constante diélectrique va être **spécifique à chaque matériau**.

> Le cas des particules métalliques

La fonction diélectrique d'un métal est donnée par le **modèle de Drude-Sommerfeld**. Ce modèle est basé en particulier sur un postulat selon lequel un métal peut être assimilé à un **gaz d'électrons libres** se déplaçant dans un **volume rempli d'ions immobiles**, et interagissant par le biais de **collisions élastiques**. La fonction diélectrique est alors donnée par [Rakic 1998] :

$$\varepsilon_{Drude} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} \quad (1.10)$$

Γ est le coefficient d'amortissement du métal. ω_p est appelé la **fréquence plasma**. C'est elle qui va définir si un métal est **transparent** ou **réfléchissant** à certaines longueurs d'onde.

Ce modèle n'est toutefois **pas parfaitement adapté au métaux nobles** pour lesquels il est nécessaire de prendre en compte les **électrons de valence** qui peuvent intervenir dans des mécanismes de **transitions inter-bandes**. Un terme est alors ajouté à la formule de la fonction diélectrique.

La résonance plasmon de surface

Nous avons vu que l'interaction d'un faisceau lumineux avec un métal engendrait la création d'**oscillations quantifiées du nuage électronique**. Dans le cas d'un **matériau massif** ces oscillations vont prendre le nom de **plasmon de volume**. Si l'une des dimensions du matériau massif est réduite suffisamment pour être considérée comme nulle (cas des couches minces), le plasmon est alors confiné en **deux dimensions**. On parle alors de **plasmon de surface**. Finalement si le métal est **réduit selon les trois dimensions** (cas des nanoparticules) le plasmon ne peut plus se propager. Il est alors appelé **plasmon de surface localisé**. La fréquence d'oscillation de ce plasmon, correspondant à la **fréquence plasma** ω_p , est appelée la **résonance plasmon de surface localisé** ou LSPR (pour Localized Surface Plasmon Resonance).

Pour décrire le comportement des nanoparticules métalliques, des modèles ont été développés pour permettre de s'affranchir de la complexité de la théorie de Mie. Ainsi pour des **particules de taille allant jusqu'à 100 nm** il est possible d'utiliser les **modèles dipolaire** ou **dipolaire étendu**. Le premier est utilisé pour des **particules inférieures à 50 nm** tandis que le second s'applique aux **particules entre 50 et 100 nm**. Comme le nom l'indique, dans ces modèles seule la contribution du mode dipolaire est prise en compte. La formule de la section efficace de diffusion devient alors [Hakanson 2008] :

$$Q_{scat} = \frac{(2\pi)^3 \varepsilon_m^2 |\alpha|^2}{3\lambda^4} \quad (1.11)$$

où ε_m est la fonction diélectrique du milieu environnant et α la polarisabilité du dipôle. L'expression de cette polarisabilité peut être plus ou moins complexe en fonction du modèle utilisé. Dans le cas des grosses particules (entre 50 et 100 nm) cette expression doit prendre en compte les effets de retard liés à la taille des particules. Dans les deux cas cette fonction fait intervenir les fonctions diélectriques de la particule et du milieu environnant, ainsi que la taille des particules.

Dépendance de la LSPR

La section efficace de diffusion étant liée à la taille des particules, à leur nature et à celle du milieu environnant, la LSPR va alors se retrouver dépendante de ces paramètres.

Dans un premier temps, comme on peut le voir sur la figure 1.34(a), la **position de la LSPR** va être fortement dépendante de la **nature de la particule** puisque la fonction diélectrique est spécifique à chaque matériau. La nature du matériau va également agir sur l'**intensité de la LSPR** du fait des possibles interactions entre le plasmon et les transitions inter-bandes. Par exemple la LSPR est très prononcée dans le cas de l'argent, alors qu'elle est presque inexistante pour le cuivre.

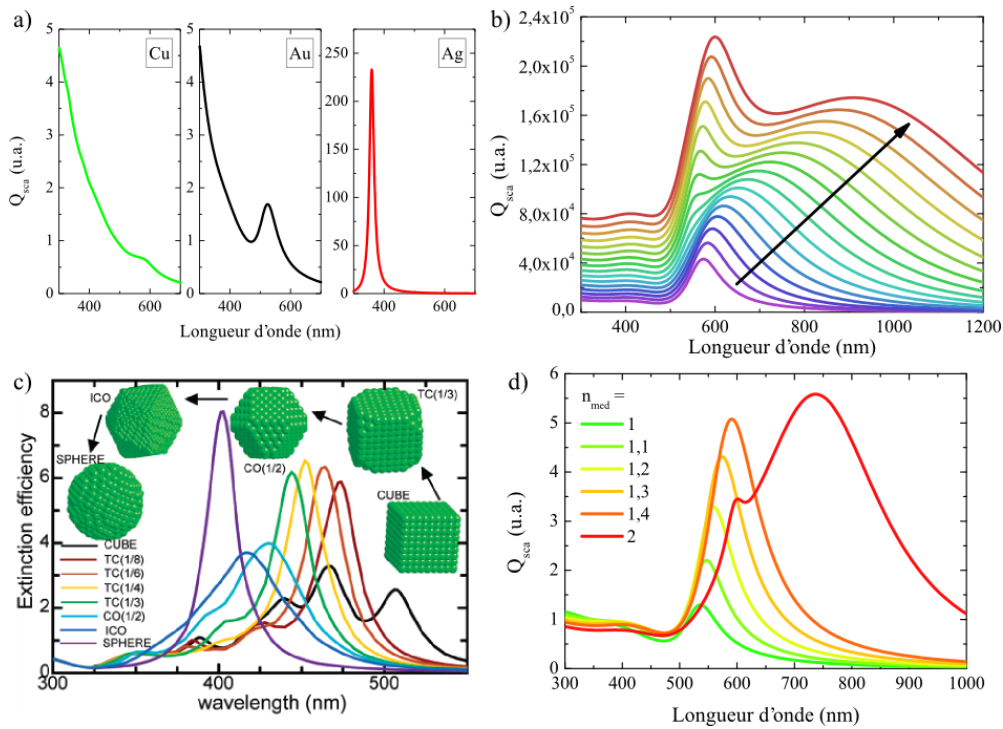


FIGURE 1.34 – Influence théorique de différents paramètres sur la section efficace de diffusion et d'extinction de nanoparticules métalliques. (a) Particules de 50 nm de nature variable dans l'air [Lecarme 2011a]. (b) Particules d'or de taille allant de 100 à 250 nm par pas de 10 nm, dans un milieu d'indice 1,3 [Lecarme 2011a]. (c) Particules d'argent de forme variable [Noguez 2007]. (d) Particules d'or de 100 nm dans un milieu d'indice variable [Lecarme 2011a].

La **taille des particules** va également modifier l'**intensité** et la **position de la LSPR**

(figure 1.34(b)). En effet, la contribution d'ordres multipolaires de plus en plus élevés ainsi que l'apparition de **phénomènes de retard** vont provoquer un **décalage vers le rouge** et un **élargissement** de la LSPR. L'apparition de pics d'ordres plus élevés est également à noter.

La **forme de la particule** est un paramètre à prendre en compte puisqu'elle va agir sur le **confinement des électrons**. En passant d'une particule sphérique à une particule cubique on observe un **décalage vers le rouge** de la LSPR ainsi qu'un **élargissement** et l'apparition d'ordres multipolaires (figure 1.34(c)).

Finalement comme nous l'avons vu dans l'expression de la section efficace de diffusion, la **nature du milieu environnant** va également jouer un rôle sur la LSPR. La figure 1.34(d) montre que l'**augmentation de l'indice du milieu** entraîne le **décalage vers le rouge**, l'**élargissement** et même l'apparition de modes quadripolaires.

Couplage avec d'autres particules

Jusqu'à présent nous n'avons considéré que des particules uniques excitées par un champ électromagnétique. Nous avons vu qu'en réponse à cette excitation une particule va se comporter comme un **dipôle rayonnant** si elle est de **taille suffisamment petite** ($D < 100\text{nm}$). Un champ électrique local va alors être généré autour de la particule. Si maintenant une **seconde particule** est placée à proximité de la première (système appelé dimère), elles vont pouvoir interagir par un phénomène appelé **couplage plasmonique**. En effet les plasmons des deux particules vont se **coupler l'un à l'autre de façon résonnante**. Une nouvelle longueur d'onde caractéristique du système va alors émerger. Elle sera visible en champ lointain par un **décalage** et une **variation d'intensité de la LSPR** (figure 1.35(a)). En champ proche ce plasmon sera caractérisé par une **exaltation du champ électromagnétique**, située au niveau de l'**inter-espace entre les deux particules** (figure 1.35(a)). On parle alors de point chaud ou **hot-spot**.

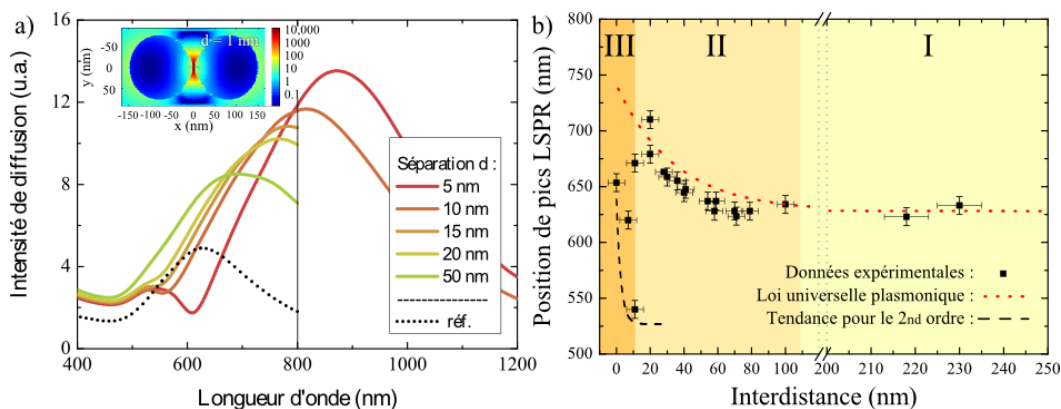


FIGURE 1.35 – Réponse optique d'un dimère composé de deux particules d'or de 150 nm. (a) Spectres de diffusion obtenus par FDTD pour des inter-distances allant de 5 à 50 nm et comparaison avec le spectre d'une particule unique. Carte d'intensité du champ électromagnétique à la LSPR, au voisinage du dimère pour une inter-distance de 1 nm. (b) Variation expérimentale de la position de la LSPR en fonction de l'inter-distance. [Lecarme 2011b]

Cette nouvelle LSPR va bien évidemment dépendre des paramètres que nous avons énoncés précédemment mais également de la **distance entre les particules**. Plus les particules seront proches et plus le couplage va être fort, entraînant un décalage de la LSPR vers le rouge (figure 1.35(b)). Il en va de même pour le facteur d'exaltation qui va augmenter drastiquement lorsque les particules vont se rapprocher.

➤ Le cas des particules diélectriques

Rappelons que la constante diélectrique d'un matériau est reliée à l'indice de réfraction par la relation :

$$n = \tilde{n} + i\tilde{k} = \sqrt{\varepsilon} \quad (1.12)$$

avec \tilde{n} la partie réelle de l'indice de réfraction et \tilde{k} sa partie imaginaire. \tilde{n} est lié aux **propriétés dispersives** du matériau tandis que \tilde{k} caractérise ses **propriétés absorbantes**. Dans le cas d'un **matériau diélectrique** dans le visible, la partie imaginaire est nulle et la partie réelle est positive. Ces matériaux sont donc **transparents dans le visible**. Pour caractériser leur propriétés optiques, on utilise généralement la **relation de dispersion** de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde. Cette relation est **empirique de Cauchy** [Kasarova 2007] :

$$n(\lambda)^2 = A_1 + A_2\lambda^2 + \frac{A_3}{\lambda^2} + \frac{A_4}{\lambda^4} + \dots \quad (1.13)$$

où A_1, A_2, A_3 et A_4 sont les coefficients de dispersion spécifiques au matériau. La relation de dispersion pour le polystyrène est donnée sur la figure 1.36. Grâce à leurs propriétés les particules diélectriques vont pouvoir révéler des effets originaux.

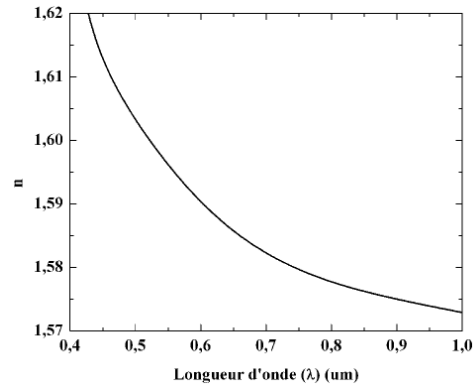


FIGURE 1.36 – Relation de dispersion du polystyrène pour les longueurs d'onde du visible et du proche infra-rouge.

donnée entre autres par la **formule**

Effets notables dans les micro-sphères

Parmi l'ensemble des particules diélectriques existantes, les **micro-sphères** vont être particulièrement intéressantes du fait de leur forme et de leur taille par rapport aux longueurs d'onde optiques. En effet ces particules étant sphériques et transparentes, elles vont agir comme des **lentilles optiques** pour **focaliser la lumière**. Les cartes d'intensité de la figure 1.37 montrent le résultat obtenu lorsqu'une sphère de polystyrène de 1 ou 2 μm est éclairée par une onde plane polarisée selon l'axe y et se propageant selon l'axe x. On peut voir que dans les deux cas un spot très brillant est observé en sortie de sphère, c'est l'**effet nanojet**. L'intérêt de ce spot est qu'il possède une **intensité très supérieure à celle du faisceau incident** et que sa **largeur est inférieure aux longueurs d'onde du visible**. Pour une taille de bille donnée, la position, la taille et l'intensité de ce spot vont dépendre de la différence d'indice de réfraction entre la sphère et le milieu environnant. Dans des matériaux tels que le polystyrène ce spot est positionné à la surface de la sphère.

Les seconds effets observables dans les micro-sphères diélectriques sont les **modes de galerie** ou **WGM** (pour Whispering Gallery Modes). Ces effets sont liés à un phénomène de

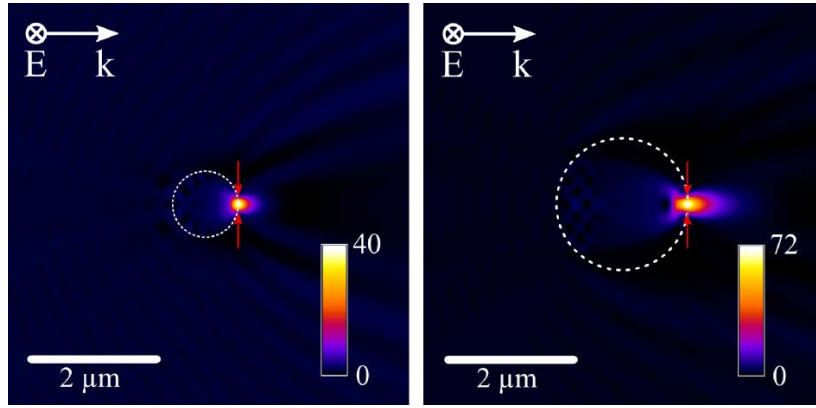


FIGURE 1.37 – (a) et (b) Cartes d'intensité du champ électrique à $\lambda = 500$ nm dans le plan XZ pour des sphères de polystyrène de 1 et 2 μm respectivement [Lecarme 2011a].

réflexion totale interne d'un photon sur les parois internes d'une sphère diélectrique. Ils peuvent avoir lieu lorsque la taille de la sphère et la longueur d'onde du photon satisfont la loi [Vollmer 2008] :

$$2\pi r = l \frac{\lambda}{n} \quad (1.14)$$

r étant le rayon de la sphère et n son indice de réfraction. l est un entier naturel correspondant au nombre de solution définies par une longueur d'onde et ses harmoniques. D'après la théorie de Mie, ces modes de galerie sont caractérisés par leur polarisation et par trois nombres géométriques (pour plus de détails voir [Lecarme 2011a]).

D'un point de vue spectral les modes de galerie vont se manifester sous la forme de **pics d'intensité sur le spectre de diffusion** (figure 1.38(a)). En champ proche, chaque mode va être caractérisé par une **distribution périodique du champ local le long de la surface de la sphère** (figure 1.38(b)). Finalement la position et la finesse de ces modes vont être fortement dépendantes de la taille de la sphère, de son indice de réfraction mais également de celui du milieu environnant (figure 1.38(c)).

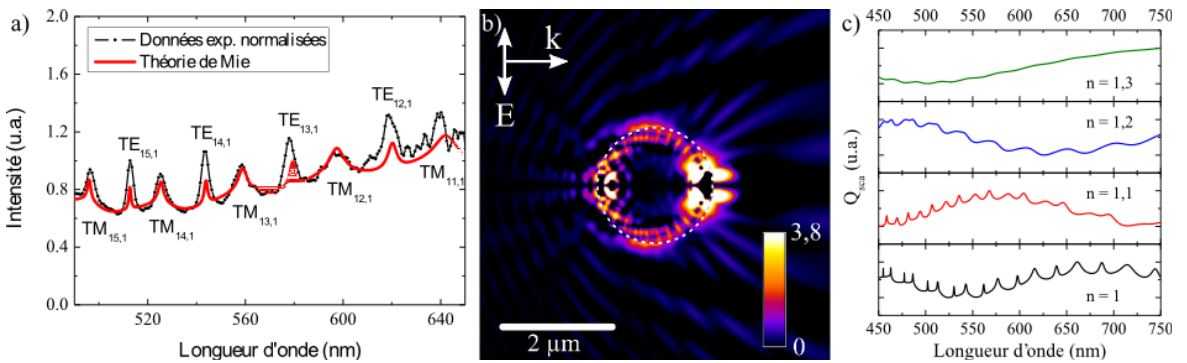


FIGURE 1.38 – Manifestation des modes de galerie pour des billes de polystyrène de 2 μm . (a) Spectre expérimental de diffusion en champ lointain et comparaison avec la théorie de Mie pour une sphère de 1,945 μm . (b) Carte d'intensité dans le plan XY à 512,75 nm. (c) Sensibilité des modes de galerie en fonction de l'indice du milieu environnant. [Lecarme 2011a]

Dopages des particules diélectriques

Finalement le dernier effet concernant les particules diélectriques est lié à la fois à leurs propriétés physiques mais également à leur nature chimique. En effet nous avons vu qu'aux longueurs d'onde visibles les matériaux diélectriques tels que le polystyrène ou la silice deviennent transparents. Grâce à la méthode de synthèse de ces particules développée par Stöber & al. [Stober 1968] de nombreux groupes se sont intéressés à l'**incorporation de molécules fluorescentes dans la matrice de polymère** [Verhaegh 1994, Gao 2004, Zhang 2009, Mu 2011]. Rappelons que la fluorescence est un processus dans lequel une molécule fluorescente appelée **fluorophore** est amenée à son **état excité** par **absorption d'un photon** de longueur d'onde caractéristique de la molécule en question. Après un temps très court la molécule retrouve son **état fondamental** par le biais de l'**émission d'un photon** d'énergie plus faible. Ainsi en emprisonnant ce type de molécules dans la matrice de polymère durant l'étape de synthèse, il devient possible de fabriquer des **sources de lumières individuelles** dont la taille peut varier de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs micromètres. La grande diversité des fluorophores existant permet à ces sources de **couvrir toute la gamme du visible** (figure 1.39).

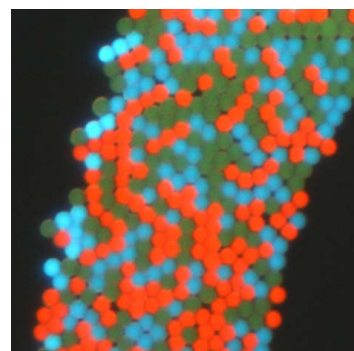


FIGURE 1.39 – Micro-sphères de polystyrène de 2 μm dopées avec des fluorophores de différentes couleurs, après dépôt et évaporation d'une goutte de suspension colloïdale.

Résumé de la partie 1.4

Nous avons pu voir que les interactions entre les particules et la lumière étaient décrites par la théorie de Mie. La fonction diélectrique d'un matériau, décrivant son comportement vis à vis des photons, a alors été introduite. Il a été montré que ce comportement était lié uniquement aux électrons de valence pour les matériaux diélectriques, alors que les électrons de la bande de conduction devaient être pris en compte pour les métaux. Dans les deux cas ces interactions vont donner naissance à un déplacement local du nuage électronique.

➤ Particules métalliques

Nous avons vu que dans le cas des nanoparticules métalliques, le modèle de Drude-Sommerfeld permettait de décrire le comportement des électrons de la bande de conduction et ainsi d'obtenir la fonction diélectrique des métaux. Toutefois pour les métaux nobles il était nécessaire d'ajouter un terme tenant compte des transitions inter-bandes, liées à la présence des électrons de valence.

De la formule de la fonction diélectrique est ressorti un terme appelé fréquence plasma. Il a été montré que dans le cas des nanoparticules, l'oscillation du nuage électronique restait confinée autour des particules sans pouvoir se propager et prenait alors le nom de plasmon de surface localisé. Ce plasmon va alors osciller à la fréquence plasma renommée résonance plasmon de surface localisé ou LSPR. Cette LSPR va se manifester en champ proche par une forte localisation du champ électromagnétique autour de la particule, et en champ lointain par un pic d'intensité dans les spectres de diffusion et d'absorption.

Finalement nous avons vu que la LSPR dépendait fortement de plusieurs paramètres tels

que la nature de la particule, sa taille, sa forme mais également de la nature du milieu environnant. Ces paramètres vont alors agir sur la position, l'intensité et la largeur de la LSPR, et vont également pouvoir engendrer l'apparition de pics d'ordre supérieur. Enfin il a été montré que lorsqu'une seconde particule était présente, les plasmons des deux particules allaient pouvoir se coupler de manière résonante pour donner naissance à une nouvelle LSPR et à une exaltation du champ entre les deux particules.

➤ *Particules diélectriques*

Nous avons vu que concernant les particules diélectriques, la fonction diélectrique était réelle et positive sur toute la gamme du visible impliquant alors une transparence de ces matériaux dans cette gamme spectrale. Plusieurs propriétés ont pu être déduites de ce comportement particulier.

La grande sphéricité des particules diélectriques leur confère des propriétés de focalisation sub-longueur d'onde de la lumière, c'est l'effet nanojet. Ainsi lorsqu'une particule de polystyrène est éclairée par une onde plane, un spot très intense est généré sur la face de sortie de la sphère. La taille, la position et l'intensité de ce spot vont alors dépendre de la taille de la sphère et de la différence d'indice entre la bille et le milieu environnant.

La sphéricité de ces objets permet également l'apparition de modes de galerie ou WGM, correspondant à des réflexions de la lumière sur les parois internes de la sphère. Ces WGM vont alors se manifester en champ proche par l'apparition de spots d'intensité répartis périodiquement le long des parois de la sphère, et en champ lointain par des pics d'intensité dans le spectre de diffusion.

Finalement les propriétés de transparence vont être mises à contribution lorsque des molécules fluorescentes seront incorporées dans les sphères. Les particules diélectriques pourront alors agir comme de sources de lumière localisées en transmettant la lumière émise par ces molécules fluorescentes.

1.4.2 Exemples d'applications des particules colloïdales en optique

➤ *Domaine d'utilisation des particules métalliques*

Grâce à leurs propriétés optiques exceptionnelles, les nanoparticules métalliques se voient attribuer une multitude d'applications dans des domaines divers et variés. Seuls quelques exemples d'applications des nanoparticules sous forme colloïdale seront abordés ici.

Détection par modification de la LSPR

Nous avons vu que les **propriétés optiques** des nanoparticules métalliques avaient la particularité d'être **très sensibles** à un grand nombre de paramètres dont la **nature du milieu environnant**. Ainsi de nombreuses techniques de **détection ultra-sensible** basées sur ce principe ont vu le jour. Généralement plusieurs étapes de préparation sont nécessaires avant de pouvoir détecter une quelconque substance. Dans un premier temps une surface est fonctionnalisée pour permettre d'accueillir des nanoparticules d'or (figure 1.40(a)). Une fois les particules adsorbées sur la surface (figure 1.40(b)), elles sont fonctionnalisées avec une molécule qui va pouvoir reconnaître l'entité à détecter (figure 1.40(c)). On utilise générale-

ment des antigènes, ou bien de l'ADN mono-brin. La réponse optique du système est alors enregistrée pour servir de référence. Une goutte contenant la molécule à détecter est ensuite déposée sur la surface fonctionnalisée. Si l'anticorps spécifique à l'antigène utilisé est présent dans cette solution, il va venir se greffer sur les nanoparticules métalliques. De façon similaire, si un brin d'ADN complémentaire à celui utilisé pour la fonctionnalisation est présent, il va venir s'hybrider avec ce dernier. Dans les deux cas la fixation de la molécule à détecter génère un changement local de l'indice de réfraction du milieu environnant. La mesure de la réponse optique du complexe anticorps/antigène (ou des deux brins d'ADN hybridés) révèle alors un **décalage de la position et de l'intensité de la LSPR** du système de référence. Ces décalages étant proportionnels à la quantité de molécules fixées sur les nanoparticules, il est alors possible non seulement de **détecter la présence** de molécules mais également de **mesurer leur concentration** [Englebienné 2001]. Cette méthode de détection a par exemple permis de mesurer des concentrations d'immunoglobuline de 1 nM [Mayer 2008] ou bien des concentrations en ADN de quelques centaines de fM [Endo 2005].

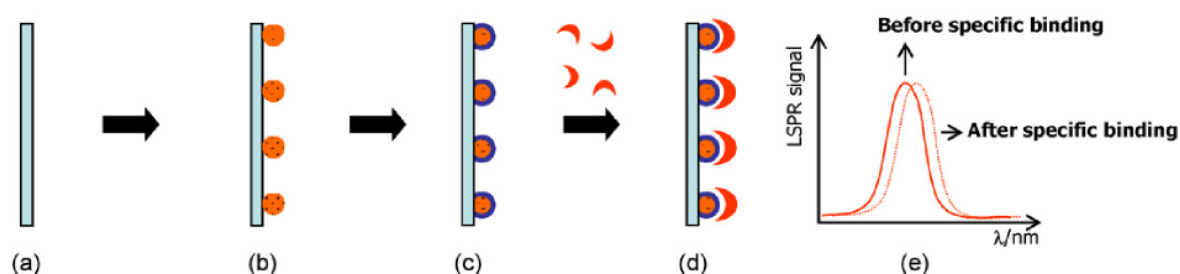


FIGURE 1.40 – Principe d'un capteur LSPR. (a) Choix et fonctionnalisation d'un substrat. (b) Dépôt d'une couche de nanoparticules. (c) Fonctionnalisation des particules avec une molécule spécifique. (d) Reconnaissance entre l'entité à détecter et la molécule complémentaire déposée sur les nanoparticules. (e) Mesure du décalage de la LSPR avant et après reconnaissance spécifique. [Sepulveda 2009]

Exaltation de fluorescence

Rappelons que à la **LSPR**, le **champ électromagnétique** se retrouve **fortement exalté** autour de la nanoparticule. Lorsqu'au moins **deux particules** sont proches l'une de l'autre cette **zone d'exaltation** se retrouve localisée précisément **entre les deux particules**. Ainsi de nombreux travaux ont vu le jour pour tenter de contrôler très finement la position de ce point chaud [Yan 2011b, Barrow 2012, Fan 2012, Chen 2013c]. Ces travaux ont ouverts le champ à un domaine d'application nommé l'**exaltation de fluorescence**, dans lequel la localisation du champ électromagnétique est utilisée pour **amplifier très fortement l'intensité de fluorescence d'un objet unique**. La fluorescence étant un processus en deux étapes (l'absorption puis l'émission d'un photon), le champ électromagnétique généré autour de la structure va agir sur ces deux phénomènes. La forte intensité du champ va **augmenter le taux d'excitation de la molécule fluorescente**, alors que sa forte localisation va agir comme une cavité optique pour **augmenter le taux de désexcitation**. Ainsi lorsque la LSPR et la longueur d'onde de fluorescence sont ajustées, et que la configuration de la structure plasmonique est optimale, il est possible d'obtenir des facteurs d'exaltation très élevés.

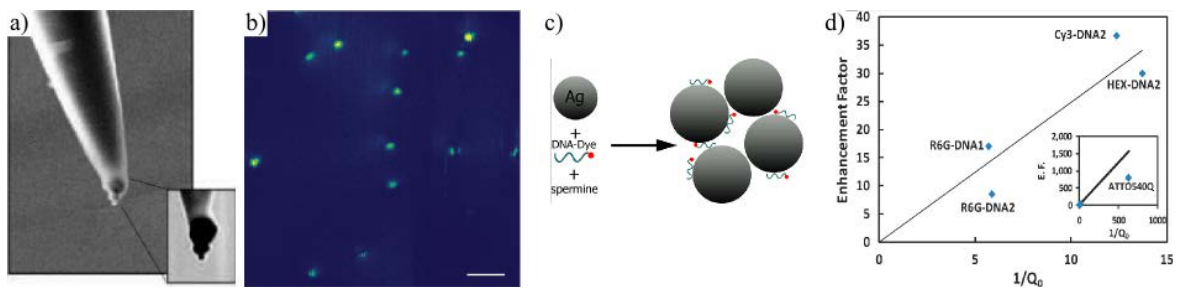


FIGURE 1.41 – (a) Image au microscope électronique à balayage d'un trimère d'or déposé à l'extrémité d'une pointe, et (b) image en fluorescence de molécules uniques excitées par cette antenne [Hoppener 2012]. (c) Formation de petits agrégats à partir de particules d'argent de 34 nm et d'ADN fonctionnalisé avec une molécule fluorescente, et (d) facteurs d'exaltation obtenus avec cette configuration pour différentes molécules fluorescentes [Gill 2011, Gill 2012].

En plaçant une nanoparticule d'or à l'extrémité d'une pointe et en balayant une surface contenant des molécules de terrylene, *Kühn & al.* ont par exemple obtenu des facteurs d'exaltation supérieurs à 20. Le groupe de *Novotny* a également beaucoup travaillé avec ce type de système [Anger 2006, Bharadwaj 2007]. Ils ont récemment montré qu'en utilisant non plus une mais trois particules d'or de taille adaptée il était possible d'atteindre des facteurs proches de 40 [Hoppener 2012]. D'autres groupes se sont intéressés au cas de nanoparticules d'or sous forme de dimères [Acuna 2012] ou au cas de nanoparticules d'argent sous forme de petits agrégats [Gill 2011, Gill 2012]. Dans le second cas des facteurs d'exaltation de plus de 700 ont été mesurés pour certaines molécules fluorescentes.

Diffusion Raman exaltée de surface

Le facteur d'exaltation engendré par la création d'un plasmon localisé joue également un rôle très important dans un phénomène appelé "**diffusion Raman exaltée de surface**" ou **SERS** (pour Surface Enhanced Raman Scattering). Classiquement lorsque qu'une onde électromagnétique rencontre un objet dont la taille est très petite devant la longueur d'onde incidente (typiquement une molécule), on parle de diffusion de Rayleigh. L'énergie absorbée par la molécule pour passer de l'état fondamental à un état excité est la même que pour le processus inverse. On parle alors de diffusion élastique. En revanche, dans certains cas le processus de désexcitation fait intervenir des **états d'énergie vibrationnels** de la molécule. Deux situations sont alors possibles. Soit une partie de l'énergie incidente permet de **créer une vibration** de la molécule, entraînant une **diminution de l'énergie émise** et donc un **décalage vers le bleu**, c'est l'**effet Stokes**. Soit l'énergie incidente permet de **détruire un état vibrationnel** dont l'énergie va s'ajouter à celle du photon émis, entraînant ainsi un **décalage vers le rouge**, c'est l'**effet anti-Stokes**. Les raies Stokes et anti-Stokes émises sont caractéristiques de la composition chimique du matériau, de sa structure cristalline et de ses propriétés électroniques. Cette méthode est donc particulièrement adaptée à la **détection** et à la **caractérisation de matériaux**. Toutefois la diffusion Raman reste un processus très difficile à détecter car **statistiquement très rare**.

C'est la raison pour laquelle le **SERS** a été inventé, afin d'**amplifier le signal Raman** à l'aide de structures métalliques et ainsi permettre son utilisation. À l'heure actuelle les origines du SERS ne sont encore pas très bien connues. Toutefois deux mécanismes semblent

pouvoir expliquer ce phénomène. La première raison est liée au caractère électromagnétique du système [Lee 2007]. L'**exaltation de champ** créée autour de la structure métallique intervient dans l'**amplification du processus d'excitation** et dans l'**augmentation du signal de diffusion Raman**. Ce mécanisme d'exaltation est toujours présent quelque soit la molécule étudiée. Le second mécanisme proposé est de nature chimique [Valley 2013]. Dans certains cas lorsque la molécule présente un **doublet d'électrons de valence non-liant** (qui ne sont pas impliqués dans une liaison covalente), celle-ci peut se lier à la surface métallique pour **former un complexe**. Il y a alors **transfert de charge** entre les deux espèces et **modification du rendement Raman**.

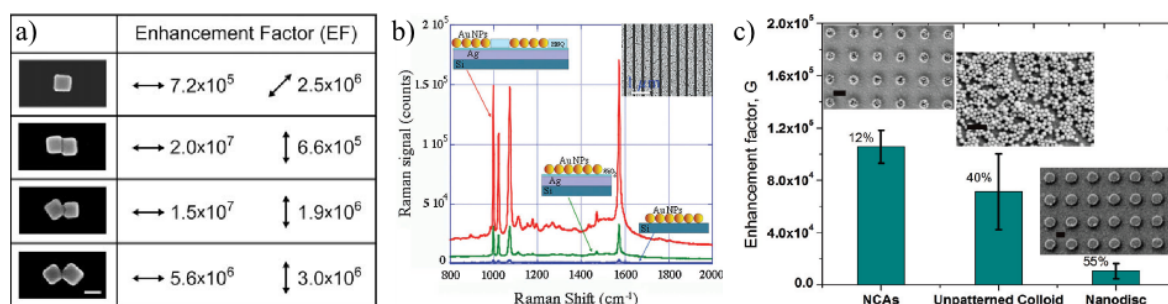


FIGURE 1.42 – (a) Facteurs d'exaltation Raman obtenus pour la fluorescence du 4-MBT avec des nanocubes d'argent dans différentes configuration et polarisations [Camargo 2010]. (b) Signal Raman mesuré avec une couche de nanoparticules d'or disposée dans différentes configurations, et image MEB de la meilleure configuration [Chen 2013a]. (c) Comparaison du facteur d'exaltation Raman pour différents systèmes à base de structures métalliques [Yan 2009].

De très nombreux groupes se sont tournés vers le SERS en utilisant différentes méthodes basées sur les nanoparticules colloïdales métalliques. Ces nanoparticules peuvent alors être utilisées sous différentes formes. On peut par exemple citer l'utilisation de petits agrégats de particules déposés aléatoirement sur une surface [Camargo 2010, Pazos-Perez 2012]. Camargo *et al.* ont par exemple travaillé avec des dimères à base de nanocubes d'argent de 100 nm de côté, sur lesquels a été déposée une mono-couche de 4-méthylbenzenethiol (4-MBT). Ils ont montré qu'en ajustant la position des particules constituant le dimère dans une configuration face contre face, il était possible d'obtenir des facteurs d'exaltation de $2.0 \cdot 10^7$ (figure 1.42(a))

Des travaux ont également été effectués sur des nanoparticules organisées en mono-couches [Chen 2011a, Liberman 2010, Chen 2013a]. Dans le système de Chen *et al.* des bandes de mono-couches de particules d'or de 80 nm, alternées avec des bandes de polymère diélectrique servant de cavité résonante, sont déposées un substrat en silicium comportant une fine couche d'argent agissant comme un miroir. Le signal Raman mesuré pour le benzenethiol est alors presque 70 fois plus élevé dans cette configuration que pour une simple couche de particules déposées sur du silicium (figure 1.42(b)). Il leur est alors possible d'obtenir des facteurs d'exaltation proches de 10^8 .

Finalement, le groupe de Reinhard s'est intéressé au cas des réseaux ordonnés de petits agrégats de particules [Yan 2009, Yang 2010]. L'intérêt de travailler avec un réseau organisé est de pouvoir connaître l'emplacement exact des points chauds du système. Toutefois si le

réseau est constitué de structures métalliques réalisées par lithographie, la polycristallinité de ces objets génère des facteurs d'exaltation assez faibles (10^4). En utilisant un tapis de particules colloïdales ce facteur peut augmenter jusqu'à $7 \cdot 10^4$. Si maintenant les deux approches sont combinées et que de petits agrégats de particules sont organisés en réseau, le facteur d'exaltation peut être augmenté de 57% (figure 1.42(c)).

Guidage plasmonique

Le dernier domaine d'application abordé concerne le **guidage plasmonique**. Nous avons vu que les nanoparticules métalliques avaient la capacité de **concentrer** et de **focaliser le champ électromagnétique**. Ces zones de focalisation ont la particularité d'avoir des **dimensions inférieures à la limite de diffraction**. C'est la raison pour laquelle il pourrait être intéressant de pouvoir utiliser les nanoparticules comme guides optiques. Quelques travaux récents relatent l'utilisation de nanoparticules colloïdales organisées sous formes de chaînes pour la fabrication de guides d'onde. L'un des groupes proposant ce type de systèmes est celui de *Gwo* [Chen 2011b]. Leurs travaux concernent la fabrication de petites chaînes composées de 3 à 9 nanocubes d'or de 169 nm (figure 1.43(a)). Ces cubes sont orientés pointe à pointe avec une inter-distance contrôlée pouvant varier de 30 à 200 nm. Ainsi ils ont montré que lorsque les cubes sont dans une configuration de couplage plasmonique (distance inférieure à 70 nm) et que le système est excité à la longueur de résonance, il est possible de guider le plasmon d'un bout à l'autre de la chaîne (figure 1.43(b)). De plus ils ont également montrés qu'en faisant varier l'inter-distance, dans le domaine de couplage, entre les cubes d'une même chaîne, il était possible de réaliser un filtre passe-bande. En effet en fonction de la longueur d'onde utilisée, le guide sera soit totalement guidant, soit partiellement guidant sur une certaine portion de sa longueur.

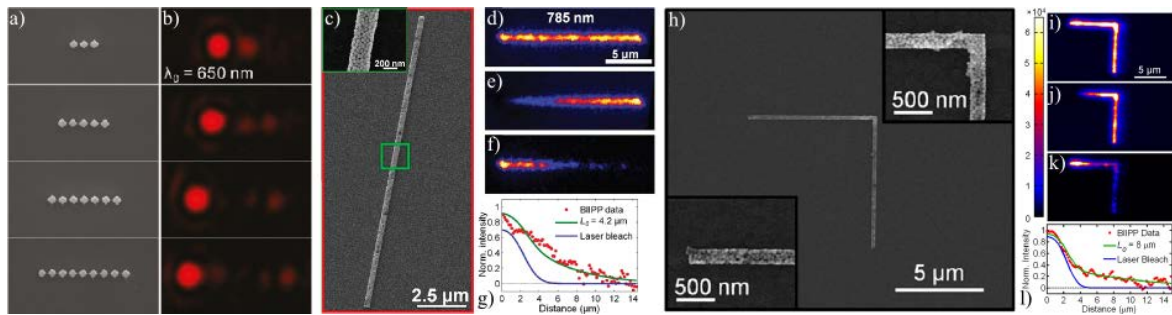


FIGURE 1.43 – (a) Images MEB de guides plasmoniques à base de nanocubes d'or et (b) images optiques en diffusion du couplage et du guidage du mode plasmon à 650 nm [Chen 2011b]. (c) Guide d'onde fabriqué à partir de nanoparticules d'or, (d) à (f) image en fluorescence du guidage à la longueur d'onde plasmon et (g) profil d'intensité mesuré le long du guide [Solis 2012]. (h) à (l) résultats similaires obtenus pour un guide coudé à 90° à base de particules d'argent [Solis 2013].

D'autres groupes se sont intéressés à des structures similaires dans lesquelles les particules sont organisées de façon compacte pour former une chaîne [Solis 2012, Solis 2013, Su 2013]. Parmi ces groupes celui de *Link* s'est intéressé au cas des nanoparticules d'or de 47 nm. À l'aide de ces particules ils ont fabriqué des chaînes de $300 \text{ nm} \times 1,5 \mu\text{m}$ composées de 2 à 3 couches d'environ 1500 particules espacées de moins de 5 nm les unes des autres (figure

1.43(c)). Ces structures possèdent un mode plasmon sombre (dark plasmon en anglais) ayant pour origine le fort couplage entre les particules très proches les unes des autres. Dans ce mode toutes les particules possèdent une phase différente (à l'inverse du mode clair ou les plasmons de chaque particule sont en phase). Les pertes d'énergie sont alors plus faibles dans ce mode, d'où l'intérêt de l'utiliser pour le guidage. En excitant les chaînes de particules à la longueur d'onde du mode sombre il est possible de transporter l'énergie sur plusieurs microns (figure 1.43(d à g)). Ils ont également obtenu des résultats similaires pour des chaînes coudées à 90° faites de particules d'argent de 54 nm (figure 1.43(h)). Ils ont montré qu'il était possible de propager le plasmon sur plusieurs microns dans les deux branches de la structure (figure 1.43(i à l)), ouvrant ainsi le champ à des structures plus complexes.

➤ Domaine d'utilisation des particules diélectriques

De même que pour les particules métalliques, les sphères diélectriques ont de nombreuses applications dans le domaine de l'optique, de la biologie et de la médecine.

Guides d'onde

L'une des principales applications des micro-sphères diélectriques concerne le **guidage de la lumière**. En effet nous avons vu que lorsqu'une particule de polystyrène est éclairée par une onde plane, un **spot de focalisation** est produit **sur la face de sortie de la sphère**. De nombreux groupes ont alors montré qu'en alignant plusieurs sphères les unes à la suite des autres il était possible de réitérer ce processus entre chaque billes. Il devient ainsi possible de **guider la lumière le long de la chaîne de micro-sphères** [Mitsui 2008, Mitsui 2010, Lecarme 2010, Darafsheh 2011].

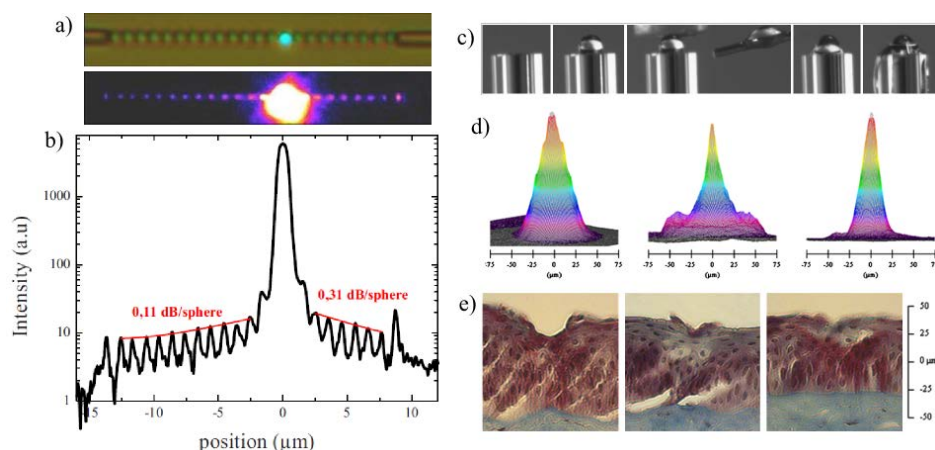


FIGURE 1.44 – (a) Image optique en champ clair et fluorescence d'une chaîne de micro-sphères de polystyrène de $1\ \mu\text{m}$ avec une bille fluorescence comme source locale, et carte d'intensité de diffusion correspondante. (b) Profil d'intensité mesuré le long de la chaîne [Lecarme 2010]. (c) Processus de dépôt et de fixation d'une bille de saphir de $350\ \mu\text{m}$ à l'extrémité d'une fibre optique contenant une chaîne de particules de saphir de $300\ \mu\text{m}$. (d) Profil d'intensité 3D du faisceau focalisé en sortie d'une fibre contenant 1, 3 et 5 billes de $300\ \mu\text{m}$. (e) Images des cratères obtenus après ablation d'une cornée d'oiseau à l'aide de la fibre optique pour trois tailles de chaînes de particules [Hutchens 2012].

Dans notre équipe, des chaînes de plusieurs micromètres de longueur ont été fabriquées avec des micro-sphères de polystyrène de 1 μm . Une bille de polystyrène fluorescente est incorporée durant l'étape de fabrication afin de servir d'émetteur local (figure 1.44(a)). Avec ce système nous avons montré qu'il était possible de guider la lumière le long de la chaîne de particules avec une atténuation de l'ordre de 0,28 dB/sphère (figure 1.44(b)).

Le groupe de *Astratov* a également beaucoup participé aux avancées dans ce domaine. Ils ont récemment développé un système constitué d'une petite chaîne de billes de saphir de 300 et 350 μm positionnée à l'extrémité d'une fibre optique (figure 1.44(c)). Dans cette configuration il est possible d'ajuster la taille du spot de focalisation d'un laser Er :YAG sur une largeur de 30 μm en jouant sur le nombre de billes utilisées (figure 1.44(d)). Il se sont alors servi de cet instrument comme outil d'ablation lors d'une opération de chirurgie sur une cornée d'oeil d'oiseau (figure 1.44(e)). Le diamètre minimal des cratères obtenus est de 17 μm pour une profondeur de 8 μm .

Sources de lumière polychromatique

La possibilité d'incorporer des molécules fluorescentes à l'intérieur des particules diélectriques ouvre la voie à leur utilisation comme **sources de lumière**. De plus, la grande variété des fluorophores actuellement disponibles laisse à penser qu'il est possible de créer des **sources de lumière multicolores**, ou autrement dit **polychromatiques**.

Wang & al. ont par exemple synthétisé des nanoparticules de silice dans lesquelles ils ont intégré 1, 2 ou 3 fluorophores différents [Wang 2005]. Ces fluorophores ont été choisis de telle sorte qu'ils émettent tous dans une gamme spectrale différentes, 520, 550 et 620 nm. Ainsi lorsqu'ils sont mélangés ensemble dans une même sphère et éclairés avec une source UV, ces fluorophores produisent une lumière polychromatique (figure 1.45(a)). La couleur de la lumière émise peut alors être ajustée en fonction du ratio de chaque fluorophore (figure 1.45(b)). Ces émetteurs locaux peuvent se voir attribuer des applications, entre autre, dans le domaine du marquage biologique.

Les nanoparticules fluorescentes ont également été utilisées par *Hui & al.* pour la fabrication de LED blanches [Hui 2008b]. La méthode employée dans leurs travaux consiste à déposer des nanoparticules de polystyrène sous forme de multi-couches sur une LED au GaN émettant dans le bleu à 470 nm (figure 1.45(c)). Ces particules ont été choisies pour avoir un spectre d'émission dans le vert (à 525 et 560 nm) et dans le orange (à 570 et 610 nm). La superposition de l'émission du GaN et des deux particules fluorescentes produit alors une lumière blanche de très grande pureté (figure 1.45(d)). Finalement en faisant varier le courant d'injection de la LED au GaN ils ont montré que la couleur d'émission de leur système restait stable (figure 1.45(e)).

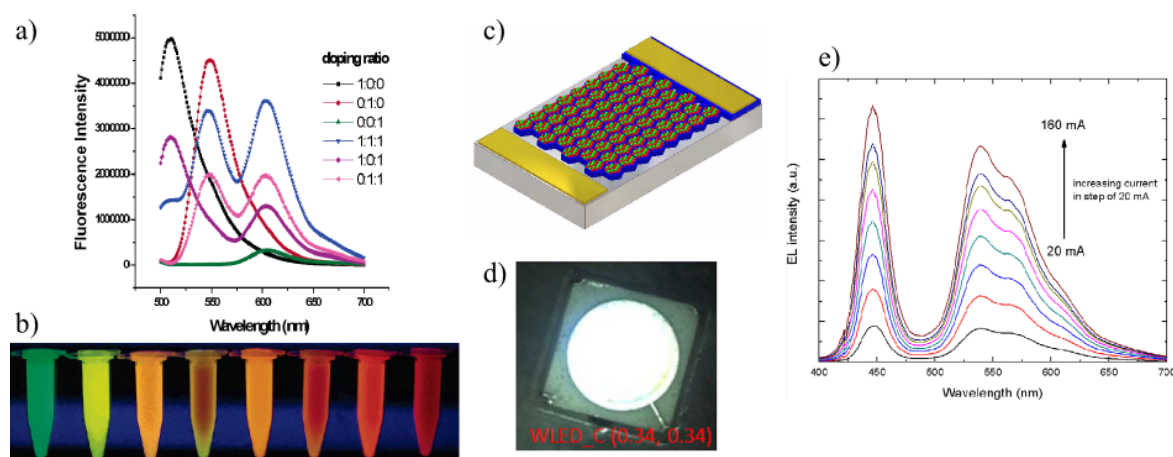


FIGURE 1.45 – (a) Spectres de fluorescence de nanoparticules de silice de 70 nm dopées avec 1, 2 ou trois fluorophores différents. (b) Photographie sous UV de solutions préparées avec différents ratio de fluorophores [Wang 2005]. (c) Schéma d'un dispositif de LED blanche composé de nanoparticules de polystyrène fluorescentes déposées sur une LED en GaN. (d) Photographie du dispositif donnant la meilleure qualité de blanc (e) Spectre de fluorescence du système développé pour différents courants d'injection. [Hui 2008b, Hui 2008a]

Résumé de la partie 1.4.2

Nous avons pu voir que de nombreux domaines d'application avaient émergé ces dernières années afin de tirer parti des propriétés exceptionnelles des particules métalliques et diélectriques.

➤ Particules métalliques

Concernant les particules métalliques, nous avons discerné quatre grandes familles d'expériences. La première consiste à utiliser la grande sensibilité de la LSPR à son milieu environnant afin de détecter de très faibles quantités de molécules. Le principe est basé sur le décalage de la LSPR lors de la reconnaissance entre une molécule cible et son complémentaire fixé sur des nanoparticules. Cette technique a permis d'atteindre des seuils de détection de l'ordre de la centaine de fM.

Le second champ d'application concerne l'exaltation de fluorescence ayant également pour but de révéler la présence de très faibles quantités de molécules. Le principe est basé sur l'utilisation de l'exaltation de champ, découlant de la présence de plusieurs particules proches les unes des autres, afin d'augmenter considérablement l'intensité de fluorescence d'objets uniques. Ainsi des facteurs d'exaltation de plus de 700 ont déjà été obtenus.

Le troisième domaine présenté est celui de la diffusion Raman de surface exaltée ou SERS. Dans ce cas-ci c'est également l'exaltation de champ générée par les nanoparticules métalliques qui va entrer en jeu. Cette exaltation va permettre d'augmenter le processus d'excitation de molécules mais également l'émission du signal Raman. Le spectre Raman étant caractéristique d'un matériau, cette technique va être utilisée comme méthode de spectroscopie afin d'amplifier le signal d'un objet et de détecter sa présence. Les facteurs d'exaltation obtenus peuvent

alors atteindre des valeurs records proches de 10^8 .

Finalelement le dernier domaine abordé est celui du guidage plasmonique. Nous avons pu voir que lors de l'interaction entre différentes particules métalliques, le champ local était fortement exalté mais également localisé sur des zones de taille inférieure aux longueurs d'onde optiques. Ainsi il a été montré que le couplage entre des nanoparticules organisées en chaîne permettait de guider le plasmon d'un bout à l'autre de la chaîne et cela sur des largeurs de quelques nanomètres et des longueurs de plusieurs micromètres.

➤ *Particules diélectriques*

Pour ce qui est des particules diélectriques nous avons vu qu'elles avaient un fort potentiel dans le domaine du guidage. En effet l'effet nanojet va être particulièrement intéressant pour guider une onde lumineuse le long d'une chaîne de particules par le biais de focalisations successives entre les différentes particules qui constituent le guide. Ainsi des applications très originales ont pu voir le jour tels que l'ablation de la cornée d'oiseau à l'aide d'un guide placé au bout d'une fibre optique.

La possibilité de doper les sphères diélectriques avec des fluorophores a également ouvert la voie à l'utilisation de ces particules comme sources de lumières. Ainsi des particules multicolores ont pu être synthétisées, tandis que d'autres ont été utilisées dans l'élaboration de LEDs de couleur blanche.

1.5 Conclusion

Nous avons vu en introduction de ce chapitre que les particules colloïdales étaient par définition des objets nano- et micro-métriques de toutes formes et de tous matériaux, dispersés dans une phase aqueuse. Leur mouvement dans la phase liquide a alors été attribué à un certain nombre de forces dont la force de capillarité. Nous avons vu que cette force semblait pouvoir surpasser toutes les autres et que par conséquent si l'on voulait manipuler les colloïdes pour exploiter leurs propriétés physiques, il était intéressant de maîtriser cette force.

➤ *Méthodes de fabrication de structures colloïdales*

- **État de l'art.** L'état de l'art des méthodes de fabrication a alors montré que de nombreuses techniques basées sur l'utilisation des forces de capillarité avaient été développées afin de fabriquer à la fois des réseaux auto-organisés de grandes dimensions, mais également des structures individuelles de taille finie. Le second domaine, qui va tout particulièrement nous intéresser dans la suite, a permis d'obtenir des structures planaires de dimension et de forme variées en assemblant des particules de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de micromètres, de nature très différente. Nous avons pu constater que parmi toutes les méthodes présentes dans la littérature, seules quelques unes d'entre elles permettaient d'accéder à toute cette palette d'objets.

- **L'assemblage au LTM.** La méthode d'assemblage développée au laboratoire a également été présentée. Nous avons vu que son principe reposait sur l'évaporation contrôlée en milieu confiné d'une goutte de suspension colloïdale sur un substrat lithographié. Les paramètres clés de ce procédé ont alors été identifiés comme étant la température d'évaporation et le taux d'humidité, agissant tout deux sur l'efficacité de l'assemblage et sur sa reproductibilité. Cette technique a déjà prouvé son efficacité dans la fabrication d'objets individuels ou de structures plus étendues, à partir de particules de nature variée (métaux, diélectriques, semi-conducteurs) dont la taille s'étend de quelques nanomètres à quelques micromètres. Nous avons alors pu voir que notre technique permettait d'atteindre une grande palette des objets présents dans la littérature.

➤ *Les particules colloïdales en optique*

Après avoir montré qu'il était possible de contrôler parfaitement l'organisation de particules colloïdales sur un substrat, nous avons cherché à comprendre la raison pour laquelle il pouvait être intéressant d'étudier leurs propriétés physiques. Nous nous sommes alors concentrés sur les propriétés optiques des particules métalliques et diélectriques.

- **Propriétés optiques.** Nous avons pu voir que les interactions entre la lumière et les particules, décrites par la théorie de Mie, conféraient à ces objets des propriétés tout à fait originales et fortement liées à leur taille, leur nature et leur forme.

Dans le cas des nanoparticules métalliques, il a été montré que leurs propriétés optiques étaient gouvernées par des oscillations de leur nuage électronique, aussi appelées plasmons de surface localisés. Nous avons vu que ces plasmons se manifestaient en champ proche par une exaltation et une localisation du champ électromagnétique, alors qu'en champ lointain ils

étaient identifiables par un pic d'intensité dans le spectre de diffusion des particules. Finalement la très grande sensibilité de ces plasmons vis à vis de la nature, la taille, la forme et le milieu environnant des particules a été décrite.

Nous avons vu que la particularité des colloïdes diélectriques était d'être transparents dans le domaine du visible. Cette propriété a alors été utilisée pour décrire des effets de focalisation sub-longueur d'onde de la lumière (effet nanojet), ainsi que des effets de cavités optiques (modes de galerie). De plus leur capacité à transmettre de la lumière émise en leur coeur par des fluorophores a également été abordée.

- **Domaine d'application.** L'étude des propriétés optiques de ces particules colloïdales nous a alors amenée à voir que ces objets pouvaient être très utiles dans de nombreux domaines d'application. Ainsi des propriétés de détection ultra-sensible, d'exaltation de la diffusion mais également de guidage ont pu être attribuées aux nanoparticules métalliques. Tandis que des propriétés de guidage et de source optiques ont été prêtées à leur homologues diélectriques.

➤ **Problématique de la thèse**

La fabrication d'objets colloïdaux planaires étant à l'heure actuelle très répandue et parfaitement maîtrisée, l'un des objectifs de la thèse sera de développer un protocole expérimental permettant de réaliser des architectures colloïdales en trois dimensions, de forme et de taille maîtrisée, et adaptable à différents matériaux. À partir des structures réalisées, nous montrerons quelles propriétés optiques nouvelles peuvent émerger de cette structuration 3D. Des applications en plasmonique et en photonique seront alors abordées.

Structures plasmoniques tri-dimensionnelles

Sommaire

2.1	Réalisation de structures 3D	60
2.1.1	Procédé de fabrication de structures colloïdales tri-dimensionnelles	60
2.1.2	Étude structurale des architectures tri-dimensionnelles	64
2.2	Spectroscopie de diffusion	68
2.2.1	Banc de micro-spectroscopie localisée	69
2.2.2	Reproductibilité et caractéristique du spectre	70
2.2.3	Modélisation FDTD	71
2.2.4	Influence de la géométrie de l'architecture	74
2.2.5	Effet de la polarisation sur la réponse optique	77
2.3	Luminescence à deux photons	80
2.3.1	Principe physique et mise en place expérimentale	80
2.3.2	Cartographie du signal TPL	81
2.4	Conclusion	86

Le chapitre d'introduction a montré que l'élaboration de structures plasmoniques à base de nanoparticules métalliques permettait l'ingénierie de points chauds. Néanmoins, la grande majorité des techniques de fabrication utilisées sont contraintes à une structuration planaire et ne permettent donc pas de travailler en trois dimensions.

Dans ce chapitre nous allons en premier lieu évaluer le potentiel de la CFA en tant que technique de structuration 3D de nanoparticules. Les étapes technologiques nécessaires à l'élaboration des objets 3D seront décrites, puis nous étudierons d'un point de vue structural les architectures métalliques obtenues afin de mettre en évidence les grandeurs caractéristiques de ces objets.

Dans un second temps les propriétés optiques en champ lointain de ces structures colloïdales 3D seront caractérisées par micro-spectroscopie localisée. Des objets de différentes tailles et formes seront étudiés afin de définir l'impact de ces paramètres sur les spectres de diffusion. Ces résultats seront comparés à des simulations FDTD.

Enfin la réponse optique en champ proche des architectures 3D sera étudiée par luminescence à deux photons (TPL).

2.1 Réalisation de structures 3D

2.1.1 Procédé de fabrication de structures colloïdales tri-dimensionnelles

La fabrication de structures tri-dimensionnelles à base de nanoparticules d'or de 100 nm met en œuvre différentes étapes technologiques. Ces étapes consistent dans un premier temps à réaliser les substrats d'assemblage par lithographie par faisceau d'électrons (figure 2.1.1), puis à assembler les particules d'or dans les motifs topographiques (figure 2.1.2), et enfin à effectuer une étape de transfert permettant de libérer les structures colloïdales de leur motifs de piégeage (figure 2.1.3).

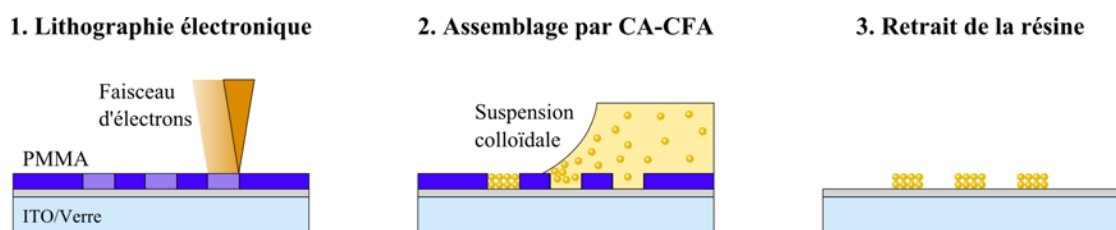


FIGURE 2.1 – Étapes de fabrication d'architectures tri-dimensionnelles à base de nanoparticules d'or de 100 nm.

2.1.1.1 Lithographie par faisceau d'électrons

La réalisation des substrats d'assemblage de fait grâce à un microscope électronique à balayage (MEB) de type JSM 7401F de la société *JEOL*. Ce microscope est doté d'un canon à émission de champ (FEG : Field Emission Gun) ainsi qu'un système de contrôle fin de la position du faisceau permettant son utilisation en tant qu'outil de lithographie.

Les étapes clés pour la CFA 3D sont le design des motifs d'assemblage et la préparation du substrat, détaillées ci dessous :

➤ Dessin des puces pour l'assemblage capillaire

Le design des puces utilisées pour la lithographie électronique a été mis au point à l'aide de *L-edit*, un logiciel dédié au dessin de masques pour la lithographie. La figure 2.2 présente le design élaboré pour la fabrication des structures tri-dimensionnelles à base de nanoparticules d'or.

La puce d'une superficie d'environ $680 \times 680 \mu\text{m}^2$ est délimitée à ces quatre extrémités par des croix de repérage. Ces croix permettent de situer plus rapidement la zone utile contenant les motifs d'assemblage, d'une part pendant l'évaporation de la suspension colloïdale et d'autre part lors des mesures en spectroscopie localisée. Au centre de cette puce se trouvent les motifs d'assemblage, réparties en quatre zones bien distinctes. Chacune de ces zones contient un réseau d'objets de taille et de forme variables. Pour la suite de ce chapitre nous ne nous intéresserons qu'aux deux réseaux mis en évidence dans la figure 2.2. Le premier réseau contient 5 colonnes de 5 motifs chacune. Pour chaque colonne une forme géométrique a été définie de façon à pouvoir réaliser différents types de structures 3D et ainsi permettre d'étudier d'éventuels effets de polarisation ou de "pointe" lors de mesures optiques.

Les formes retenues pour cette étude sont les suivantes : **rond, triangle, carré, hexagone**

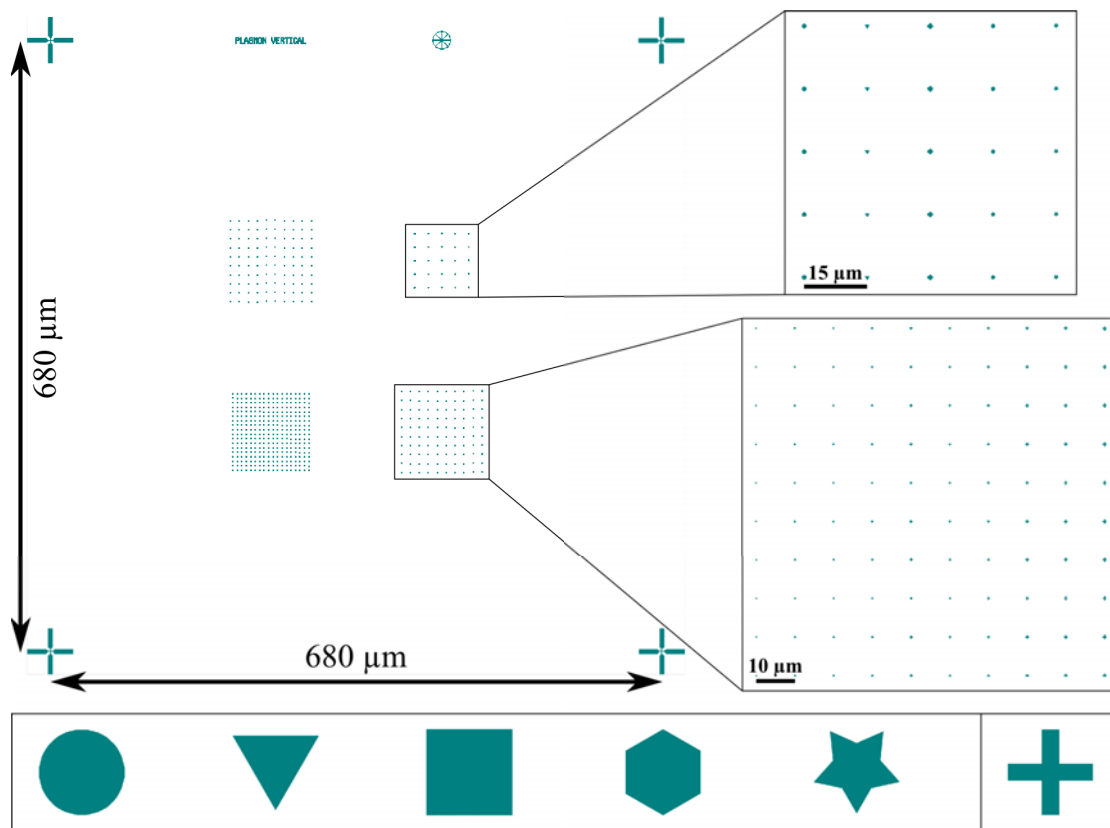


FIGURE 2.2 – Design d'une puce standard de lithographie électronique pour la réalisation de structures métalliques tri-dimensionnelles.

et **étoile à 5 branches** dont la taille maximale a été fixée à $1.5 \mu\text{m}$ de côté. Concernant le second réseau, celui-ci contient 10×10 motifs en forme de **croix** dont la taille varie en fonction de la colonne considérée. Le pas de ces deux réseaux a été défini en prenant en compte des contraintes liées à la fois à la caractérisation optique et à l'assemblage capillaire.

- **Contraintes liées à la caractérisation optique** : comme nous le verrons dans la section 2.2, lors de l'acquisition de la réponse optique des structures 3D le spot de collection possède un diamètre de $4 \mu\text{m}$. Afin d'assurer l'acquisition du signal émis uniquement par une structure seule, celle-ci doit être suffisamment espacée de ses voisins. De plus pour **se prémunir de toute interaction électromagnétique entre les objets** ils doivent être suffisamment loin les uns des autres. **Les objets étant de taille micronique, la distance minimale à respecter a été fixée à $10 \mu\text{m}$.**
- **Contraintes liées à l'assemblage capillaire** : durant l'étape d'assemblage la présence des motifs provoque une déformation de la ligne triple. Si le pas du réseau est trop faible, la **déformation risque d'être trop importante et donc d'entraîner une forte perturbation au niveau du ménisque**, ce qui peut contribuer à un mauvais assemblage des particules. De plus, du fait de la grande taille des motifs, **la quantité de particules prélevées à la ligne triple lors de l'assemblage ne peut être négligée**. Ce déficit en colloïdes peut alors générer un remplissage partiel des structures environnantes. **Il est donc nécessaire d'écarter suffisamment les motifs les uns des autres afin d'assurer un remplissage maximal.**

Suivant ces considérations, le pas du premier réseau a été fixé à 15 μm et celui du second réseau à 10 μm .

➤ Réalisation des surfaces d'assemblage

Les substrats d'assemblage sont constitués de lamelles de verre carrées de 18 mm de côté et de 170 μm d'épaisseur, recouvertes d'une fine couche d'oxyde d'indium étain (ITO : Indium Tin Oxide) d'environ 100 nm fournies par la société *Diamond Coating*. Ce type de substrat répond parfaitement aux contraintes liées à l'outil de lithographie employé (taille d'échantillon n'excédant pas $20 \times 20 \text{ mm}^2$, matériau conducteur pour permettre l'évacuation des charges pendant l'insolation) et à la caractérisation optique (faible interaction EM des structures avec le substrat, matériau transparent). La résine électro-sensible choisie pour cette étude est le PMMA 950k. Cette résine, une fois diluée à 4% en masse dans l'éthyl lactate, nous permet d'obtenir des épaisseurs allant de 250 à 500 nm selon la vitesse.

Le protocole expérimental à suivre pour la fabrication des substrats est composé des étapes suivantes :

- Dans un premier temps il est absolument nécessaire de nettoyer les lamelles de verre afin de disposer d'une surface la plus propre possible. Pour cela les lamelles sont plongées successivement dans des bains d'acétone (15 min sous ultrason à 35°C) puis d'isopropanol (2 min sous ultrason à 45°C) et enfin séchées sous flux d'azote.
- La résine électro-sensible est ensuite déposée sur les lamelles par enduction centrifuge. Afin d'étudier des structures colloïdales de différentes hauteurs, des épaisseurs de résine de 250, 500 et 1000 nm ont été préparées. Pour les épaisseurs de 250 et 500 nm le PMMA a été déposé à des vitesses de 3000 et 1000 rpm respectivement pendant 1 min. Les échantillons sont ensuite recuits durant 5 min à 180°C afin d'évaporer le solvant. Concernant les couches de 1 μm , deux étapes successives de dépôt/recuit de couches de 500 nm ont été réalisées.
- Le substrat est ensuite fixé sur le porte échantillon du MEB puis le réglage de la colonne est effectué. Après avoir déterminé les paramètres d'insolation, l'échantillon est positionné aux coordonnées désirées et l'insolation peut débuter.
- Une fois la lithographie terminée, il ne reste plus qu'à développer l'échantillon. Pour ce faire, il est immergé dans une mélange de MIBK (méthylisobutylkénone) et d'isopropanol à 1 : 3 en volume pendant 1 min, puis rincé dans de l'isopropanol pendant 1 min, et enfin séché à l'aide d'un flux d'azote.

2.1.1.2 Assemblage capillaire des particules d'or de 100 nm

Pour la fabrication des structures métalliques tri-dimensionnelles nous avons utilisé comme brique de base des nanoparticules d'or de 100 nm de diamètre non fonctionnalisées de la société *BBInternational*. Ces nanoparticules sont fournies dans une suspension d'eau à une concentration de $5,6 \cdot 10^9$ part/mL.

Angle de contact

Préalablement à l'étape d'assemblage des mesures d'angle de goutte ont été réalisées afin de déterminer l'angle de contact entre la suspension colloïdale et le substrat en PMMA. Ces mesures révèlent une valeur d'angle de contact de 80° et un **angle de contact de recul d'environ 45°**. Cette valeur étant en accord avec la valeur nécessaire à un bon assemblage capillaire, la solution mère peut être utilisée telle quelle **sans modification quelconque de**

la tension superficielle.

Conditions d'assemblage

Les paramètres d'assemblages dépendent grandement du type de particules utilisées et plus particulièrement de leur taille. Il est donc nécessaire de déterminer les valeurs de température et débit permettant d'obtenir un taux de remplissage des motifs le plus proche de 100% pour chaque gamme de particules. Dans le cas des nanoparticules d'or de 100 nm les meilleures conditions d'assemblage sont obtenues avec une **température de 45°C et un débit d'aspiration de 80 mL/min**. Dans ces conditions la ligne triple se déplace à une vitesse d'environ 100 $\mu\text{m}/\text{min}$ et contient suffisamment de particules pour permettre un bon remplissage des motifs.

2.1.1.3 Transfert des structures par retrait de la résine

Une fois l'assemblage terminé, il est possible de retirer la résine afin de libérer les structures colloïdales de leurs motifs de piégeage. Cette étape permet par la suite d'**envisager l'étude des objets 3D d'un point de vue structural**, mais également de **s'affranchir de la réponse optique de la résine durant les mesures en spectroscopie localisée**. De plus cela rend la technique viable à plus long terme pour des applications plus complexes pour lesquelles la présence de résine est prohibée (milieu biologique, solvant,...).

Pour retirer la couche de PMMA présente sur les lamelles de verre, le substrat assemblé est immergé dans un bain d'acétone durant 5 min, puis rincé dans de l'isopropanol et enfin séché sous flux d'azote. La figure 2.3 donne un aperçu du substrat assemblé avant et après retrait de la résine. On constate que l'étape d'assemblage capillaire engendre une certaine quantité de dépôts indésirables à l'extérieur des motifs. **Le retrait de la résine permet alors de se débarrasser de ces dépôts aléatoires.**

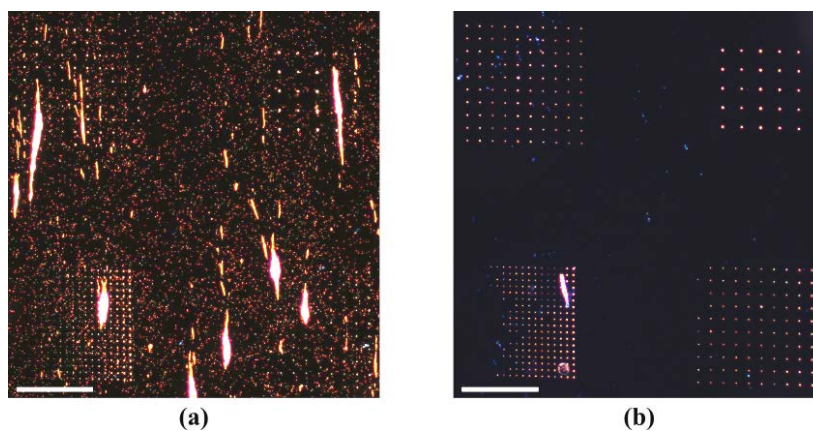


FIGURE 2.3 – Images de microscopie en champ sombre d'une puce (a) après assemblage de nanoparticules d'or de 100 nm et (b) après retrait de la résine. Barre d'échelle : 60 μm .

2.1.2 Étude structurale des architectures tri-dimensionnelles

Connaître l'organisation des particules au sein des architectures 3D et comprendre leur formation est un point essentiel si l'on veut être capable de fabriquer de manière reproductible ces structures. De plus ces données seront nécessaires par la suite lorsque l'on étudiera la réponse optique des structures en fonction de leurs dimensions et formes.

2.1.2.1 Observations MEB des architectures 3D

Afin d'étudier la structuration des architectures colloïdales, des analyses en microscopie électronique à balayage ont été réalisées. La figure 2.4 donne un aperçu des objets obtenus après assemblage et retrait de la résine.

Sur les clichés en vue du dessus (figure 2.4(a)) on peut constater que les particules d'or viennent parfaitement épouser les bords des motifs lithographiés, reproduisant ainsi les 6 géométries définies lors de l'étape de design du masque. La CFA permet donc de contrôler d'un point de vue planaire la fabrication de structures complexes avec une très bonne résolution. **Ainsi seulement 2 particules sont présentes dans les branches de la croix, et une seule à l'extrémité des sommets du triangle et de l'étoile (figures 2.4(a)).**

Concernant les observations en vue de côté (figures 2.4(b à d)), on constate qu'une struc-

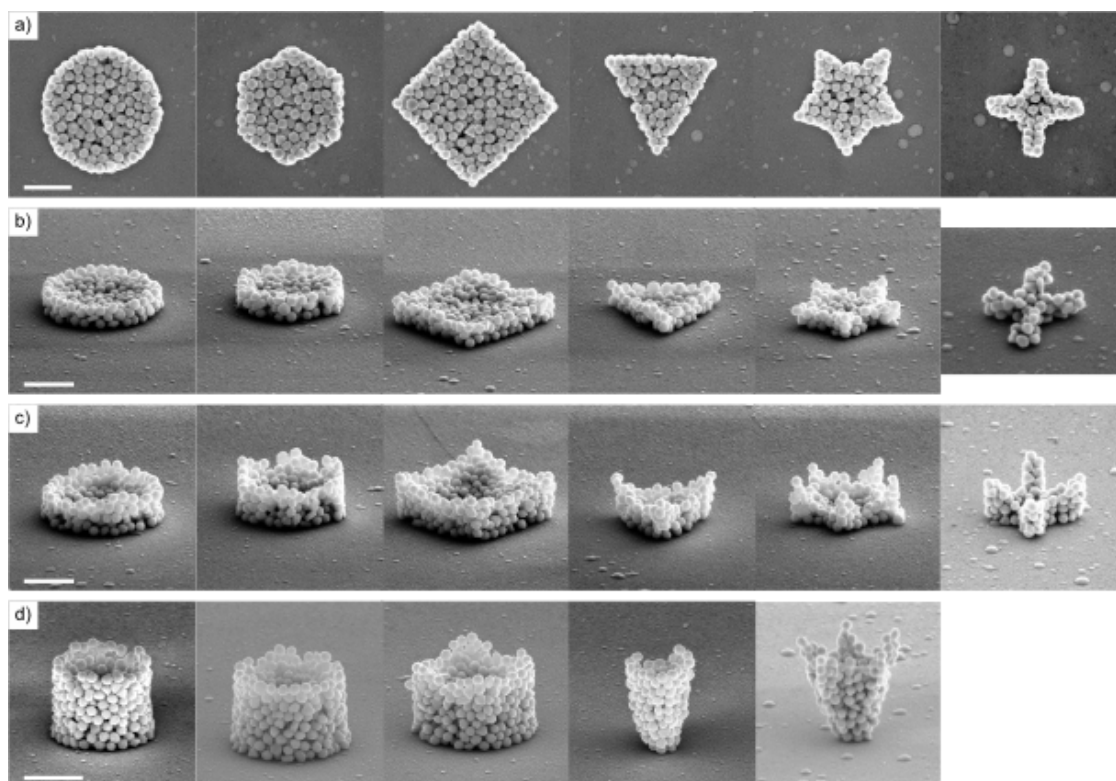


FIGURE 2.4 – Images MEB des architectures colloïdales 3D à base de nanoparticules d'or de 100 nm. (a) Vues de dessus des 6 géométries étudiées : rond, hexagone, carré, triangle, étoile et croix. (b), (c), (d) Vues de côté pour des hauteurs de 250, 500 et 1000 nm respectivement. Barre d'échelle : 500 nm.

turation selon l'axe z est bel et bien envisageable. **En faisant varier l'épaisseur de résine utilisée lors de l'étape de lithographie il est alors possible de contrôler la hauteur des structures colloïdales.** Les architectures obtenues sont composées d'en moyenne 3, 5 et 9 couches de colloïdes pour des hauteurs de 250, 500 et 1000 nm respectivement.

2.1.2.2 Grandeurs caractéristiques des structures

Il est possible d'évaluer le nombre de particules formant les architectures 3D pour chacune des 6 géométries proposées. Pour cela il est d'abord nécessaire de connaître le volume, et donc l'aire, de chaque structure. Cette valeur est mesurée sur les clichés MEB en vue du dessus (figure 2.4a) à l'aide du logiciel *ImageJ*. Dans un premier temps il suffit de délimiter la surface à étudier grâce à l'outil de détection de contours. L'aire du profil défini est ensuite mesurée automatiquement par le logiciel et donnée en pixel carré (px^2). Après avoir déterminé le rapport entre pixels et micromètres, la valeur de l'aire peut être calculée en μm^2 .

Le volume (V_{3D}) des architectures est alors obtenu en multipliant l'aire mesurée par la hauteur de résine utilisée :

$$V_{3D} = A \times h \quad (2.1)$$

avec A l'aire mesurée avec *ImageJ*, et h la hauteur de résine déposée. On peut également calculer le volume d'une particule d'or (V_{Or}) en utilisant la formule :

$$V_{Or} = \frac{4}{3} \pi R^3 \quad (2.2)$$

avec R le rayon des particules d'or. Le nombre de particules constituant les architectures ($N_{particules}$) est alors donné par la relation suivante :

$$N_{particules} = \frac{V_{particules}}{V_{Or}} = \frac{V_{3D} \times 0.74}{V_{Or}} \quad (2.3)$$

avec $V_{particules}$ le volume réellement occupé par les particules d'or. Si l'on considère que les particules s'organisent selon une réseau cubique à faces centrées, ou bien hexagonal compact, $V_{particules}$ est obtenu en multipliant V_{3D} par 0.74 le facteur de compacité correspondant à ces deux réseaux.

	Croix	Triangle	Étoile	Hexagone	Rond	Carré
Aire (μm^2)	0.40	0.79	0.86	1.20	1.41	1.80
V_{250} (μm^3)	0.10	0.20	0.22	0.30	0.35	0.45
V_{500} (μm^3)	0.20	0.40	0.43	0.60	0.70	0.90
V_{1000} (μm^3)	0.40	0.79	0.86	1.2	1.41	1.80
N_{250}	142	285	313	427	498	640
N_{500}	285	569	612	854	996	1281
N_{1000}	569	1124	1224	1708	2007	2562

TABLE 2.1 – Résumé des aires, volumes et nombres de particules calculés pour chaque géométries et hauteurs des architectures 3D

Les valeurs calculées pour l'aire, le volume et le nombre de particules de chaque structures sont résumées dans le tableau 2.1. On peut constater que le nombre de particules constituant

les architectures 3D varie de quelques centaines, pour de faibles épaisseurs de résine, jusqu'à plusieurs milliers, pour des épaisseurs microniques.

Approximations sur les grandeurs caractéristiques des architectures 3D

Toutefois ces valeurs sont à prendre avec précaution car plusieurs approximations sont faites lors des étapes de calcul. Les deux principales approximations sont les suivantes :

- Les particules d'or utilisées ne sont en réalité **pas parfaitement sphériques** mais au contraire très facettées. Ce facettage ainsi que la distribution en taille entraînent des défauts dans l'empilement des particules lors de l'évaporation. Le réseau formé par les particules n'est donc pas tout à fait assimilable à un réseau de type cubique à faces centrées ou hexagonal compact. **La compacité du réseau formé étant moindre, le nombre de particules attendu est plus faible que celui calculé.**
- Lorsqu'on calcule le volume des structures 3D on prend en compte la hauteur de résine utilisée, ce qui signifie que l'on considère que les motifs en résine sont totalement remplis. Or si l'on regarde attentivement la figure 2.4d on s'aperçoit que **toutes les architectures ont un déficit de colloïdes en leur centre**. Ce défaut n'étant pas pris en compte dans le calcul, **le nombre de particules présentes est alors surestimé.**

Malgré ces approximations, les valeurs calculées permettent de se faire une bonne idée du nombre de particules mis en jeu lors de l'assemblage des motifs. L'erreur estimée sur les valeurs étant d'environ 15%. Ces données pourront nous être utiles pour étudier le comportement optique des ces architectures.

2.1.2.3 Organisation des colloïdes au sein des structures

Nous venons de voir à travers l'observation des clichés MEB que certaines des architectures 3D étaient pourvues d'un déficit en particules en leur centre. Afin de comprendre ce phénomène nous avons tenté d'évaluer son degré de présence en fonction de la hauteur des architectures 3D.

Pour les architectures fabriquées à partir d'une épaisseur de résine de 250 nm il semble que ce défaut ne soit pas présent. Chaque structure est composée d'un nombre constant de couches de particules, sur leur bord et en leur centre. Si l'on s'intéresse maintenant aux objets de hauteur plus importante on s'aperçoit que le déficit en colloïdes apparaît pour des hauteurs de 500 nm et est encore plus prononcé pour des épaisseurs de 1 μm . Ce phénomène semble donc être lié à la hauteur des structures et par conséquent à leur volume.

Pour essayer d'appréhender l'origine de ce défaut nous avons imaginé un modèle qualitatif basé sur des considérations liées aux forces capillaires en présence et sur la densité de particule. La figure 2.5 présente de façon schématique les différentes étapes qui interviennent durant l'assemblage des nanoparticules dans les motifs en résine. Cette étape étant à priori dépendante de la hauteur de résine, deux cas ont été étudiés. Un premier cas dans lequel une faible épaisseur de résine est utilisée (figure 2.5.1) et qui peut être assimilé à celui de la figure 2.4b (250 nm). Un second cas pour lequel une hauteur importante de résine est utilisée

(figure 2.5.2), rejoignant le cas de la figure 2.4d ($1\ \mu\text{m}$).

Les étapes clés de l'assemblage des nanoparticules peuvent être décrites de la façon suivante :

- Durant l'évaporation de la suspension colloïdale le ménisque de liquide subit une déformation lorsqu'il rencontre un motif (figures 2.5.1a et 2.5.2a).
- La combinaison entre la force hydrodynamique d'entraînement et la force capillaire d'immersion permet aux nanoparticules de remplir le motif tandis que le reste de la goutte continue à reculer (figures 2.5.1b et 2.5.2b).
- L'augmentation de la concentration en particules à l'intérieur des motifs force celles-ci à s'organiser de manière compacte (figures 2.5.1c et 2.5.2c). Les motifs de faible profondeur sont alors très vite saturés en particules tandis que les motifs plus profonds sont partiellement remplis.
- Lorsque le ménisque quitte les motifs ces derniers contiennent à la fois du liquide et des particules, deux configurations bien distinctes sont alors présentes.

Cas des motifs de faible épaisseur

Dans le cas d'une faible épaisseur de résine, les motifs sont totalement remplis de particules, seule une faible quantité de liquide persiste (figure 2.5.1d). Finalement, le liquide contenu dans les motifs est évaporé, intervient alors le phénomène de séparation capillaire [Gordon 2006]. Ce phénomène a pour conséquence de pousser les particules sur les bords des motifs. Pour les faibles épaisseurs de résine les particules occupent déjà de manière compacte la totalité du motif, la séparation capillaire a donc très peu d'effet sur leur organisation (figure 2.5.1e).

Cas des motifs de forte épaisseur

Dans le cas de motifs de forte épaisseur, le volume du motif étant trop important, il ne peut être rempli entièrement de particules, une grande quantité de liquide est alors encore présente (figure 2.5.2d). Finalement lorsque le liquide résiduel s'évapore, celui-ci s'évapore plus vite au centre du motif que sur les bords. Cette évaporation asymétrique engendre une sur-concentration de particules dans les coins des structures et un déficit au centre (figure 2.5.2e).

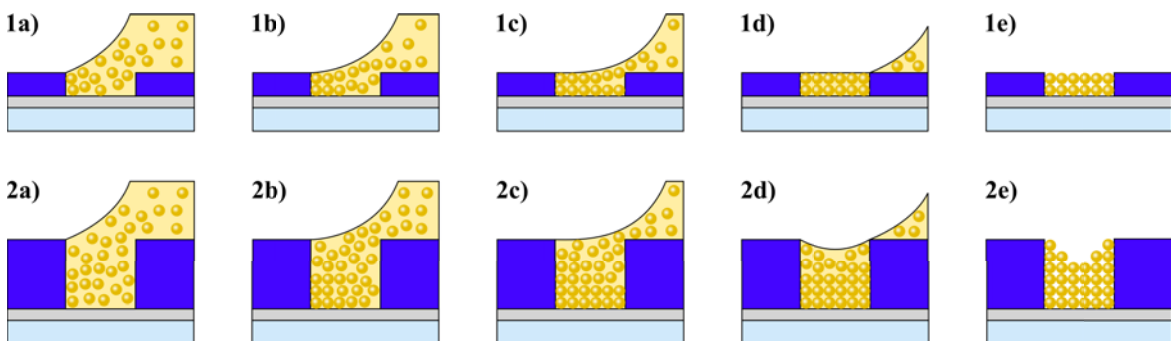


FIGURE 2.5 – Schéma descriptif du processus d'assemblage des nanoparticules d'or pour des épaisseurs de résine faibles (1a) à 1e)) et élevées (2a) à 2e)

L'apparition d'une zone vide de particules au centre des architectures 3D est clairement due à un rapport trop faible entre la concentration en colloïdes à la ligne triple et le volume des motifs lithographiés. Cette conclusion rejoint celle de

Choi & al. qui ont également montré qu'elle s'appliquait à l'échelle nanométrique (particules d'argent de 7 nm) et micrométrique (sphères de silice de 3 μm) [Choi 2010]. Il est possible d'envisager la correction de ce défaut, soit en modifiant les paramètres d'assemblage pour augmenter la concentration de particules à la ligne triple, soit en réalisant un second assemblage et ainsi combler les zones vides. Ces deux possibilités seront étudiées dans le chapitre portant sur la réalisation des structures diélectriques. Pour ce qui est des architectures métalliques, les structures de grand volume ($h = 1 \mu\text{m}$) étant les moins reproductibles, l'étude des propriétés optiques sera portée principalement sur les objets de 250 et 500 nm de hauteur.

Néanmoins, ces architectures 3D peuvent présenter un intérêt majeur en optique de part leur très forte angularité. En effet les structures telles que les étoiles de la figure 2.4(d), présentant un colloïde unique à l'extrémité de chaque branche, ont une configuration parfaitement adaptée pour l'exaltation de champ EM. De plus on peut envisager de reproduire le procédé de fabrication en utilisant des particules de très petite taille ($\sim 5 \text{ nm}$) de façon à obtenir des résolutions angulaires extrêmes.

Résumé de la partie 2.1

Les nanoparticules d'or de 100 nm de diamètre ont été utilisées comme briques de base et couplées à l'assemblage par forces de capillarité pour réaliser des architectures 3D. Un protocole expérimental spécialement dédié à ces structures originales a été développé. Pour cela, la taille et l'espacement entre les motifs ainsi que les conditions d'assemblage ont été optimisés pour obtenir les structures d'environ 1,5 μm de côté, les plus reproductibles possible.

La géométrie des motifs d'assemblage a quant à elle été choisie de façon à réaliser des architectures 3D sous forme de cercles, de triangles, de carrés, d'hexagones, d'étoiles à cinq branches et enfin de croix. Pour chaque structure trois hauteurs de résine ont été utilisées afin de fabriquer des objets de taille variable. Ces hauteurs ont été fixées à 250, 500 et 1000 nm permettant le passage de structures quasi-2D à des structures parfaitement 3D.

À l'aide d'un logiciel informatique nous avons calculé le volume des architectures fabriquées et en avons déduit une estimation du nombre de particules qui les composaient. Le volume des objets fabriqués s'étend alors de 0,1 μm^3 pour les croix de 250 nm de haut, à 1,8 μm^3 pour les carrés de 1 μm de haut. Ces volumes correspondent approximativement à 142 et 2562 particules assemblées.

Il s'est avéré que plus les structures étaient hautes et plus un déficit en particules était observé en leur centre. Un modèle simple du processus d'assemblage a permis de révéler que pour les architectures de 1 μm de haut, ce déficit était dû à un rapport trop faible entre la concentration en particules utilisées et la hauteur des motifs assemblés.

2.2 Spectroscopie de diffusion

Nous nous sommes intéressés dans un premier temps à l'étude des propriétés de diffusion des architectures métalliques 3D par une méthode de micro-spectroscopie en champ lointain.

2.2.1 Banc de micro-spectroscopie localisée

Pour la réalisation des mesures de spectroscopie de diffusion notre choix s'est porté sur un banc de spectroscopie en champ sombre mis en place précédemment au laboratoire [Lecarme 2011a].

Le montage optique a été développé sur un microscope inversé de type AxioObserver Z1m de la société ZEISS. Le schéma de la figure 2.6 donne un aperçu du dispositif utilisé pour les mesures de diffusion.

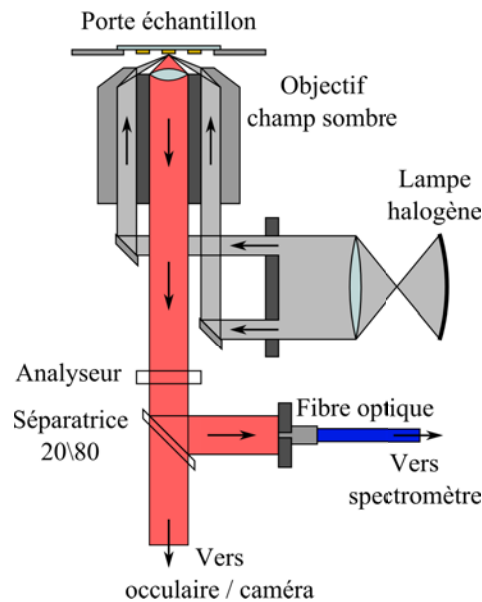


FIGURE 2.6 – Schéma du banc de micro-spectroscopie localisée en champ sombre.

Le système d'illumination est constitué d'une lampe halogène dont le signal est transmis à l'aide d'un objectif de champ sombre. L'avantage de ce type d'objectif est de permettre un éclairage de l'échantillon en incidence rasante. Le signal collecté au centre de l'objectif est alors composé uniquement du signal de diffusion, le signal réfléchi par le substrat plan est quant à lui éliminé.

Un analyseur est placé en sortie d'objectif afin d'étudier la réponse des structures métalliques en fonction de la polarisation.

Une lame séparatrice est placée sur le chemin optique pour séparer en deux le signal collecté. 20% du signal est envoyé sur une caméra CCD Axiocam HRc (ZEISS) et les 80% restants sont redirigés vers un spectromètre USB QE65000 (Ocean Optics). Ce système nous permet à la fois d'observer en temps réel l'objet étudié et d'effectuer les mesures optiques tout en gardant un maximum de signal pour l'analyse spectrale.

Finalement, la partie du signal transmise au spectromètre est acheminée via une fibre optique multimodes travaillant dans le visible. Cette configuration nous permet de filtrer spatialement le signal de façon à n'étudier qu'une seule structure à la fois. La combinaison entre le diamètre de cœur de la fibre et le grossissement de l'objectif nous donne les dimensions latérales du spot de collection sur l'échantillon. En combinant les différents objectifs et fibres il est possible de faire varier le diamètre du spot de collection de 500 nm jusqu'à 80 μm (tableau figure 2.7). Ce diamètre peut donc être adapté en fonction de la taille de l'objet à étudier. Pour la spectroscopie des architectures 3D notre choix se portera sur la configuration "objectif $\times 100$ + fibre 400 μm ". En effet, la surface de collection dans ce cas-ci a un diamètre de 4 μm parfaitement adapté à la taille de nos structures. De plus il a été montré précédemment [Lecarme 2011a] qu'avec cette configuration, 95% du signal était récupéré

dans un rayon de $2\ \mu\text{m}$ (courbe figure 2.7).

Objectif	Diamètre de la zone de collection		
	fibre $400\ \mu\text{m}$	fibre $100\ \mu\text{m}$	fibre $50\ \mu\text{m}$
x 5	$80\ \mu\text{m}$	$20\ \mu\text{m}$	$10\ \mu\text{m}$
x 20	$20\ \mu\text{m}$	$5\ \mu\text{m}$	$2,5\ \mu\text{m}$
x 50	$8\ \mu\text{m}$	$2\ \mu\text{m}$	$1\ \mu\text{m}$
x 100	$4\ \mu\text{m}$	$1\ \mu\text{m}$	$500\ \text{nm}$

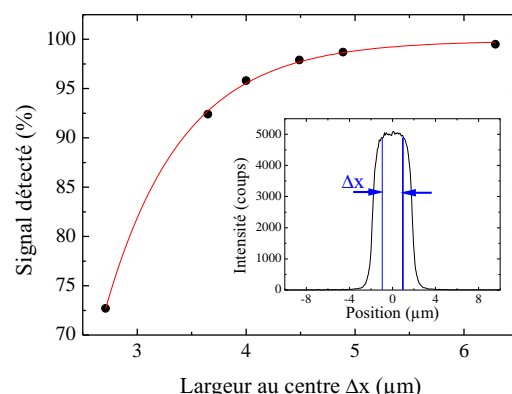


FIGURE 2.7 – Tableau récapitulatif de la taille du spot de collection en fonction du diamètre de la fibre et de l'objectif utilisé. Pourcentage de signal détecté en fonction de la largeur d'observation au centre avec une fibre de $400\ \mu\text{m}$ et un objectif $\times 100$. [Lecarme 2011a]

En résumé le système utilisé permet d'effectuer des mesures de spectres de diffusion sur une gamme spectrale allant de $400\ \text{nm}$ à environ $1000\ \text{nm}$. En fonction du choix de la fibre de collection et de celui de l'objectif, il est possible de collecter le signal sur un spot de diamètre variable. Dans la suite, la taille du spot sera fixée à $4\ \mu\text{m}$ afin de mesurer le signal d'une structure unique.

2.2.2 Reproductibilité et caractéristique du spectre

Dans un premier temps nous nous sommes focalisés sur la réponse optique d'une série d'objets de mêmes dimensions et formes, à savoir les architectures triangulaires de $500\ \text{nm}$ de hauteur. Avant chaque étude spectrale les échantillons sont observés au MEB afin de réaliser une cartographie des réseaux d'objets. Seuls les structures conformes à nos attentes sont retenues pour les mesures optiques. Nos critères de sélection se résument à la forme de l'objet (elle doit être bien définie), sa hauteur (tous les objets doivent avoir la même hauteur et donc un nombre de particules raisonnablement proche) et l'absence de défauts (résidus de résine, déficit/excédent en colloïdes).

2.2.2.1 Reproductibilité du signal de diffusion

Les spectres de diffusion obtenus pour les architectures triangulaires ainsi que les clichés MEB des structures correspondantes sont présentés sur la figure 2.8. Nous constatons que les **spectres sont relativement similaires** les uns aux autres et ce malgré les quelques différences qui persistent au niveau des structures colloïdales. En effet on peut voir sur les clichés de la figure 2.8(b) que la **reproductibilité structurale des architectures est très bonne** (observations effectuées sur plus de 15 objets pour chaque forme et hauteur) mais que le nombre de particules et leur organisation varient légèrement d'un objet à un autre.

La forte similitude entre les spectres révèle donc que pour des agrégats contenant un très grand nombre de particules, la réponse optique est peu sensible

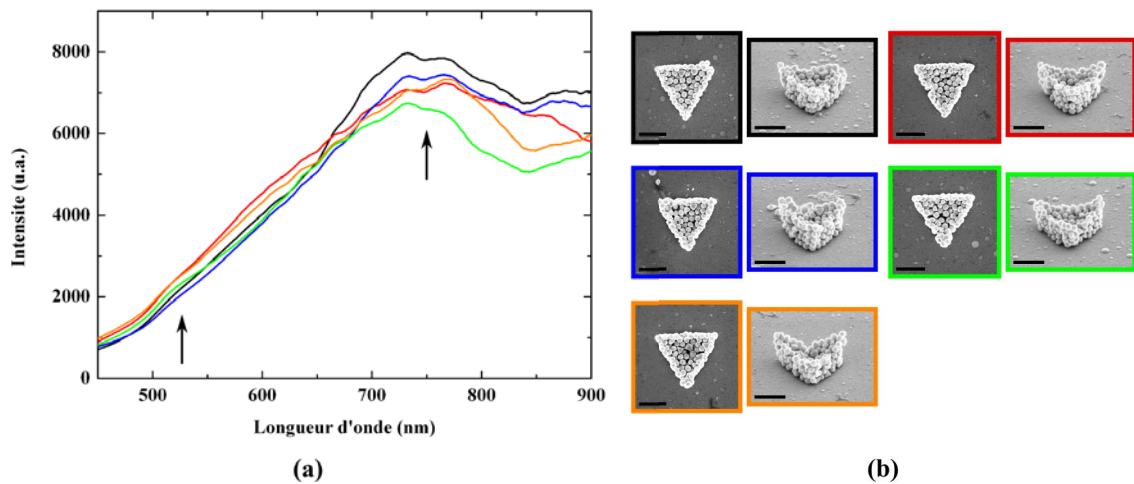


FIGURE 2.8 – (a) Spectres de diffusion en champ sombre pour des architectures triangulaires de $1,2 \mu\text{m}$ de diamètre et de 500 nm de hauteur. (b) Clichés MEB en vue du dessus et de côté des 5 architectures étudiées. Barre d'échelle : 500 nm .

aux faibles variations structurales. On peut alors s'affranchir des problèmes de reproductibilité du signal qui persistent lorsque l'on travaille avec des petits agrégats. En effet les travaux de *Yan & al.* ont montré que pour ce type d'agrégats (de 1 à 7 particules) le signal mesuré est très fortement dépendant de la configuration des nanoparticules au sein de l'objet [Yan 2011b]. Il faut alors une maîtrise parfaite du procédé d'assemblage pour surpasser ce problème.

2.2.2.2 Longueurs d'onde caractéristiques

Si l'on s'intéresse maintenant à la forme du spectre de diffusion (figure 2.8a) on constate que ce dernier est dominé par un pic très large centré autour de $750 \pm 30 \text{ nm}$. Un très léger épaulement est également discernable aux alentours de 525 nm . La présence de ces deux pics a déjà été observée et décrite dans de nombreux travaux portant sur des agrégats de nanoparticules métalliques [Yan 2011b, Yan 2011a, Sanchot 2012, Pazos-Perez 2012, Barrow 2012, Barrow 2013].

L'origine du **pic de haute énergie (525 nm)** est attribuée à un **mode plasmonique dipolaire**. Il est associé à la nature de la particule métallique et est par conséquent non-interactif. Le **pic de faible énergie (750 nm)** correspond quant à lui à un **mode plasmonique lié au couplage électromagnétique entre les différentes particules qui constituent l'architecture colloïdale**.

2.2.3 Modélisation FDTD

Afin de confirmer les résultats obtenus expérimentalement nous avons effectué des modélisations FDTD (Finite-Difference Time Domain). La méthode FDTD permet de résoudre un problème d'électromagnétisme à partir des équations de Maxwell et a été proposée par Yee en 1966 [Yee 1966]. Depuis de nombreux algorithmes ont vu le jour afin d'en améliorer les performances et ainsi répondre à des problèmes physiques de plus en plus complexes.

2.2.3.1 Système étudié

Pour notre étude nous avons utilisé le logiciel *FDTD Solution* de la société *Lumerical*. Du fait de la complexité de nos structures et de la puissance de calcul à notre disposition nous avons fait le choix d'étudier une version simplifiée de nos objets 3D. Le système étudié est décrit dans la figure 2.9(a). La structure modélisée est un triangle de 520 nm de côté (soit la moitié de la taille des structures réelles) composé de trois couches de particules d'or de 100 nm de diamètre. Les particules sont organisées selon un réseau hexagonal centré avec une inter-distance de 5 nm. Nous verrons dans la partie (2.3) que ce pas de 105 nm semble être la configuration la plus représentative de nos structures. Concernant l'indice de réfraction du milieu environnant il a été fixé à 1,28 pour permettre de prendre en compte les effets liés au substrat tout en évitant d'avoir à le modéliser. Enfin, l'injection d'une onde plane incidente s'effectue selon un plan perpendiculaire au triangle, soit le plan XZ. Deux polarisations linéaires ont été utilisées, l'une selon l'axe x, l'autre selon l'axe y.

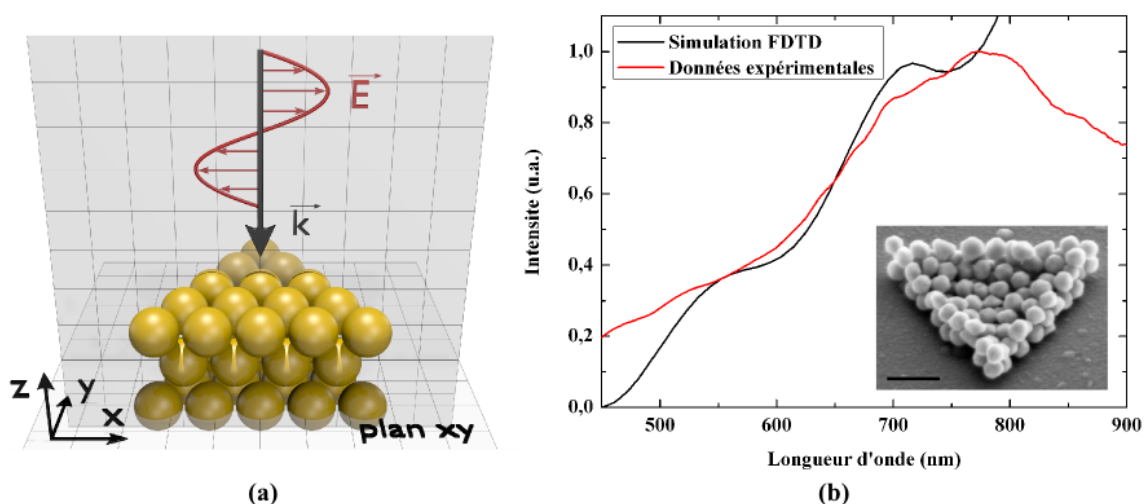


FIGURE 2.9 – (a) Schéma du système étudié pour les simulations FDTD. (b) Spectre de diffusion obtenu par FDTD et comparaison au spectre expérimental pour une structure triangulaire équivalente (en insert). Barre d'échelle : 500 nm.

2.2.3.2 Résultats en champ lointain

La figure 2.9(b) montre le spectre de diffusion obtenu pour une architecture triangulaire de 250 nm de hauteur fabriquée par CFA (cliché MEB en insert) et celui obtenu par modélisation FDTD sur une structure similaire. On constate que les deux spectres sont caractérisés par un pic principal de faible énergie et un épaulement aux faibles longueurs d'onde.

Le pic correspondant au couplage plasmonique entre les particules est très large et situé autour de 750 nm pour l'architecture expérimentale, alors que dans le cas de la simulation FDTD ce pic est plus fin et décalé vers le bleu à 716 nm. **Ce décalage en longueur d'onde peut s'expliquer par la différence d'organisation qui règne au sein des deux structures étudiées.** Pour la simulation FDTD toutes les particules d'or ont exactement le même diamètre la même forme et sont parfaitement organisées avec un inter-espace de 5 nm constant. Le pic de faible énergie est donc défini par un mode plasmonique bien précis. Dans le cas de la structure fabriquée par assemblage, la taille et la forme des particules sont des

paramètres qui peuvent varier. De plus l'organisation de billes d'or n'est pas parfaitement maîtrisée. L'inter-distance entre les particules peut varier de plusieurs nanomètres. Ainsi différentes longueurs d'onde de résonance vont émerger du mode correspondant. **La largeur du pic mesuré expérimentalement ainsi que les oscillations présentes sur le spectres sont très probablement dûes à la superposition de ces différentes contributions.**

2.2.3.3 Distribution du champ électromagnétique

Afin de confirmer la nature des deux pics observés expérimentalement et sur les simulations FDTD nous avons étudié la distribution locale du champ EM autour de nos structures. Les cartes de champ ont été réalisées dans le plan XY (figure 2.10(a)) de la couche inférieure de particules (les mesures effectuées sur les 2 couches supérieures révèlent un comportement similaire) dans le cas d'un faisceau incident non polarisé. Ces cartes ont été normalisées car on s'intéresse ici uniquement à la distribution spatiale du champ. De plus la discrétisation trop grossière de l'espace (5 nm) ne nous permet pas d'obtenir une valeur d'intensité de l'exaltation réelle pertinente d'un point de vue physique.

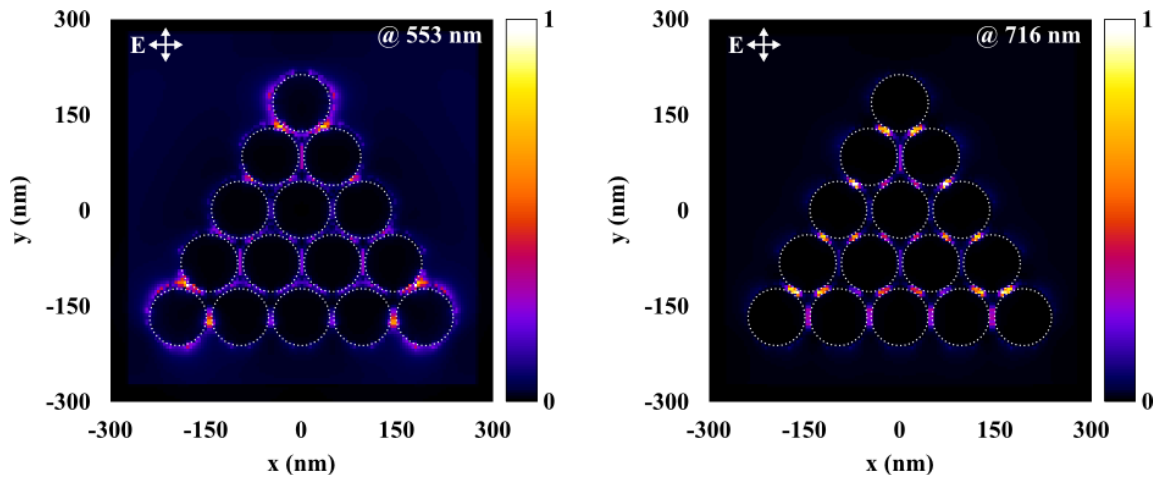


FIGURE 2.10 – Cartes d'intensité du champ électrique dans le plan XY d'une structure 3D triangulaire à base de particules d'or de 100 nm aux 2 longueurs d'onde caractéristiques, 553 et 716 nm.

La figure 2.10 donne un aperçu des résultats obtenus pour $|\vec{E}|^2$ aux deux longueurs d'onde de résonance déterminées précédemment. On remarque que la **répartition** du champ électrique autour de la structure 3D est **totalement différente** entre les modes de haute et faible énergie. Ceci révèle que les deux pics de résonance identifiés sont bien le résultat de deux modes d'origine différente.

Pour le pic à 553 nm l'**intensité du champ électrique** s'avère **très diluée** sur l'ensemble de l'objet avec quelques points chauds au niveau des 3 sommets. À l'opposé, de **nombreux points chauds** apparaissent pour la carte de champ à 716 nm. Ces zones d'exaltation sont **localisées au niveau des espaces inter-particulaires**, attestant d'un fort couplage entre les éléments constitutifs de nos architectures 3D. Ces données confirment l'origine des 2 longueurs d'onde de résonance que nous avons attribuée d'une part à la nature des particules,

pour le pic de haute énergie, et d'autre part à un couplage fort entre les particules, pour le pic de faible énergie.

Dans la suite de ce chapitre nous étudierons l'influence des différents paramètres structuraux uniquement sur la longueur d'onde de résonance liée au couplage plasmonique.

2.2.4 Influence de la géométrie de l'architecture

La partie 2.1.2 a montré la possibilité de contrôler non seulement la hauteur des architectures colloïdales mais également leur forme géométrique. Nous allons donc évaluer qu'elle est l'influence de ces deux paramètres sur la réponse optique de nos objets.

2.2.4.1 Effet de la hauteur des architectures 3D

Dans un premier temps nous nous sommes intéressés aux spectres de diffusion de trois structures triangulaires de hauteur différente, 250, 500 et 1000 nm. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 2.11. **Les trois structures présentent la même signature optique.** On retrouve le pic étendu de basse énergie centré sur 750 nm ainsi que le léger épaulement vers 525 nm. Il semble donc que pour une même géométrie de structure, **la hauteur n'a pas d'influence sur la position du pic de résonance.**

En revanche **l'intensité varie en fonction de la taille de la structure.** Le signal de diffusion décroît lorsque la hauteur de l'objet diminue. L'intensité mesurée pour le triangle de 1 μm est d'environ 9500, 7300 pour le triangle de 500 nm et enfin 4500 pour celui de 250 nm. Ce comportement peut logiquement être attribué au nombre de particules composant chaque structure. Rappelons que ce nombre a été estimé à environ 285 particules (voir tableau 2.1) dans le cas d'un triangle de 250 nm de hauteur.

Il n'y a donc **pas d'effet de la hauteur de la structure sur la longueur d'onde de résonance** lorsque l'on travaille avec des agrégats contenant plus d'une centaine de particules. Cela laisse à penser qu'il n'est pas nécessaire d'avoir un contrôle parfait de

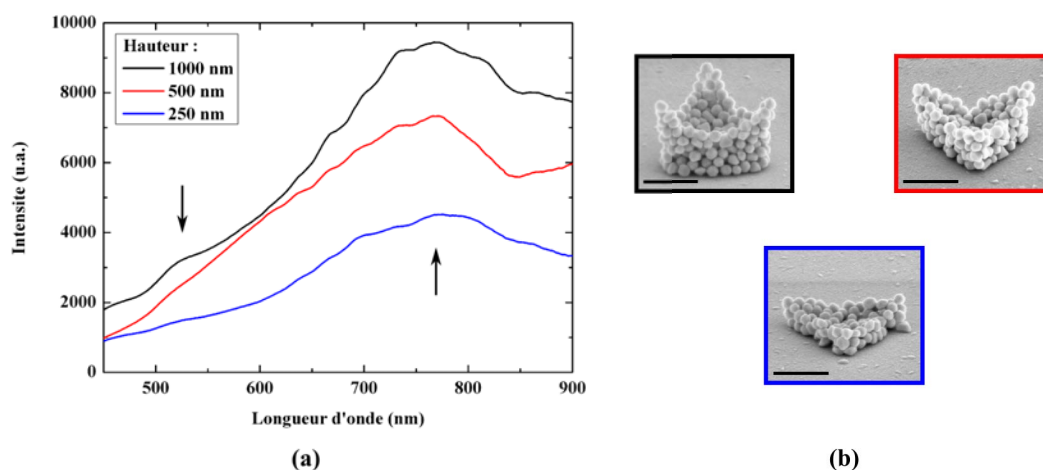


FIGURE 2.11 – (a) Spectres de diffusion en champ sombre pour des architectures triangulaires de hauteur variable : 1000, 500 et 250 nm. (b) Clichés MEB en vue de côté des 3 architectures considérées pour les mesures spectrales. Barre d'échelle : 500 nm

la hauteur des architectures si l'on désire travailler avec une réponse optique large bande située dans le rouge. Néanmoins, **à surface égale, l'agencement selon l'axe z permet d'augmenter considérablement le nombre de points chauds grâce au couplage plasmonique entre les particules des différentes couches.** Pour preuve les cartes de champ à $\lambda = 716$ nm ont été calculées au niveau des inter-plans entre les couches 1 et 2 et les couches 2 et 3 constituant les structures métalliques (figure 2.12). Ces cartes présentent de nombreux points chauds, tous situés au niveau des interstices entre les particules des couches considérées. Cela signifie qu'en plus du **couplage dans le plan perpendiculaire au vecteur d'onde (couplage intra-plan)** la structuration 3D engendre un **couplage longitudinalement au vecteur d'onde (couplage inter-plan)**.

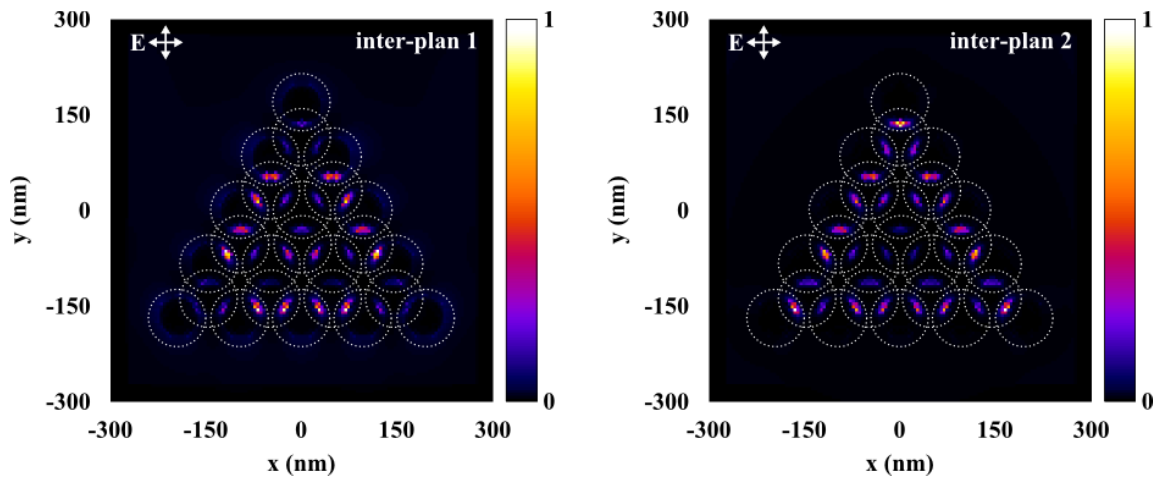


FIGURE 2.12 – Cartes d'intensité du champ électrique dans le plan XY à $\lambda = 716$ nm d'une structure 3D triangulaire à base de particules d'or de 100 nm. Calculs effectués au niveau de l'inter-plan 1 (entre les couches 1 et 2) et de l'inter-plan 2 (entre les couches 2 et 3).

2.2.4.2 Effet de la forme géométrique des architectures 3D

La hauteur des structures n'ayant que peu d'influence sur leur réponse optique, nous avons tenté d'évaluer quel était alors l'effet de leur forme. Pour cela nous nous sommes intéressés aux architectures de 500 nm de hauteur. Les 6 géométries étudiées sont les suivantes : cercle, triangle, carré, hexagone, étoile et croix. Ces structures sont présentées figure 2.13(b) ainsi que les spectres correspondants (figure 2.13(a)). Chacun des spectres est le résultat obtenu pour une moyenne d'environ 10 objets. Les architectures utilisées pour calculer les spectres moyens ont toutes été sélectionnées pour leur forte ressemblance, afin d'éviter toute dérive dans les résultats.

On constate de nouveau que **le spectre de diffusion est indépendant de la forme des architectures 3D**. Chaque spectre est caractérisé par un pic large bande centré autour de 750 ± 30 nm. La réponse dans le visible de structures colloïdales 3D à base de particules d'or ne semble donc pas affectée par la forme de la structure. A l'inverse, comme pour le cas des structures de hauteur différente (figure 2.11), on retrouve une **forte dépendance de l'intensité de diffusion en fonction de la forme de l'objet**. Le point commun entre la hauteur des structures et leur forme étant le volume de l'objet, il en résulte qu'**au dessus**

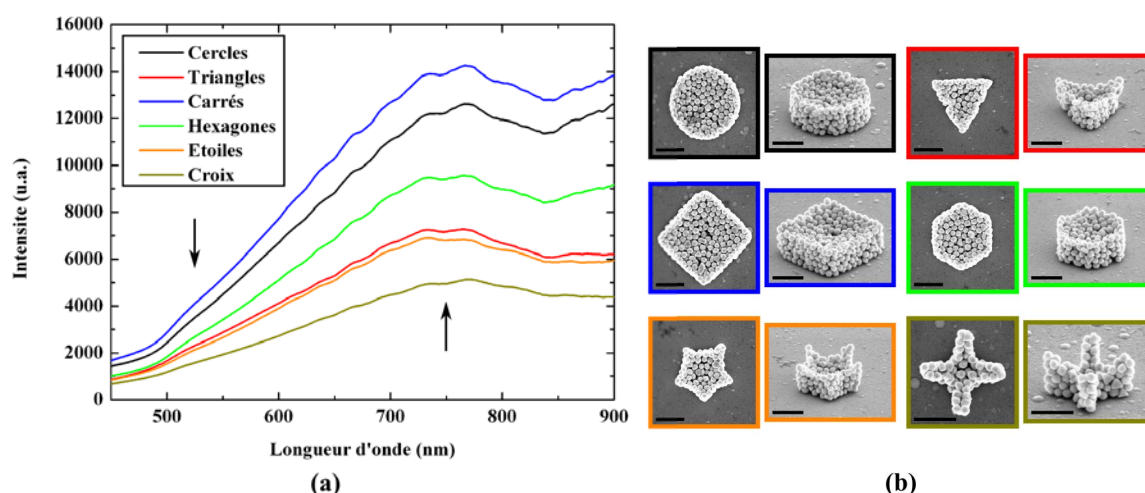


FIGURE 2.13 – (a) Spectres de diffusion en champ sombre moyennés sur 10 objets pour des architectures de forme variable et de hauteur 500 nm. (b) Clichés MEB en vue du dessus et de côté des 6 géométries étudiées : cercle, triangle, carré, hexagone, étoile et croix. Barre d'échelle : 500 nm.

d'un certain volume le comportement dans le visible de tels agrégats est gouverné par une réponse collective dont l'intensité dépend uniquement du nombre de particules qui composent l'agrégat.

Afin d'évaluer la dépendance entre l'intensité diffusée et le volume de l'objet 3D les spectres de la figure 2.13(a) ont dans un premier temps été normalisés par rapport au signal des structures carrées. La section de chaque structure, calculée précédemment dans le tableau 2.1, a également été normalisée par rapport à celle d'une structure carrée. Les spectres obtenus sont résumés sur la figure 2.14(a) accompagnés des valeurs de surface présentées sous forme de lignes horizontales pointillées. On remarque qu'il y a une très forte correspondance entre les maximum d'intensité de chaque spectre et la valeur de la section associée. Ceci indique que l'intensité de diffusion d'une architecture 3D de hauteur définie est liée à sa section par une relation que nous allons déterminer.

Pour ce faire, nous avons tracé l'évolution du maximum d'intensité de diffusion (valeur à $\lambda = 750$ nm) en fonction de l'aire de la structure, avec comme point de référence les structures carrées (figure 2.14(b)). Un ajustement réalisé sur ces données révèle que **la relation qui lie le maximum d'intensité de diffusion à la section de l'objet est une loi linéaire** avec pour valeur de pente 0,923 et une ordonnée à l'origine égale à 0,090. La pente étant quasiment égale à 1 et l'ordonnée à l'origine presque nulle, **cette dépendance peut être considérée comme proportionnelle**. Par conséquent à hauteur équivalente $I_{norm} = S_{norm}$ à la longueur d'onde de couplage $\lambda = 750$ nm.

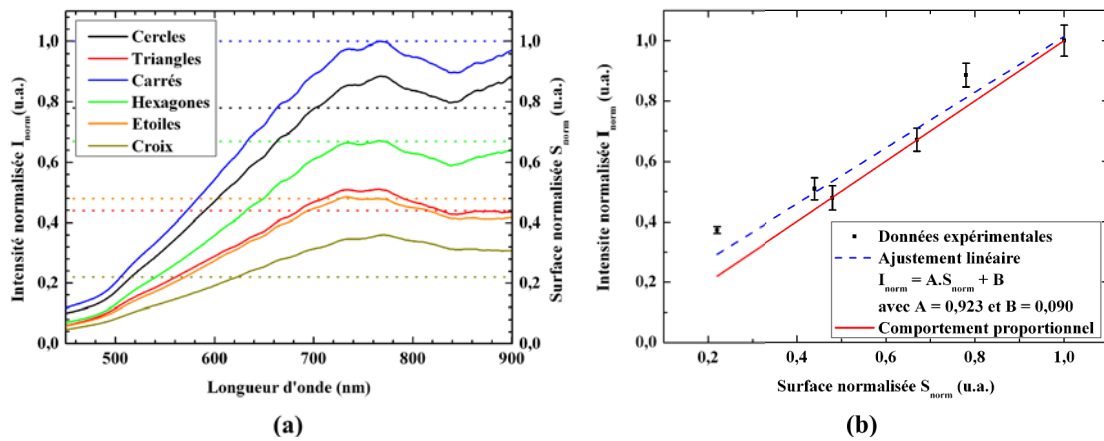


FIGURE 2.14 – (a) Spectres de diffusion moyens de 6 architectures différentes, normalisés par rapport à celui d'une structure carrée. Les lignes horizontales indiquent la valeur de l'aire de la structure par rapport à celle d'un objet carré. (b) Évolution du maximum d'intensité du signal de diffusion en fonction de la surface de la structure.

2.2.5 Effet de la polarisation sur la réponse optique

La longueur d'onde de résonance mesurée pour les architectures colloïdales 3D est indépendante de leur hauteur et de leur forme lorsque l'on travaille avec un nombre important de particules. Pour finir nous avons donc mesuré la réponse des structures sous différentes polarisations du signal collecté.

Les architectures considérées pour cette étude sont les triangles de hauteur 250 nm. Ces objets sont éclairés avec une lumière incidente non polarisée, tandis que leur spectre de diffusion est collecté à travers un analyseur. En raison du degré de symétrie des structures triangulaires, seules deux polarisations ont été considérées, 0° et 90° . La polarisation à 0° correspond à une orientation alignée avec une des bases du triangle, et la polarisation à 90° est orientée dans la direction d'un sommet.

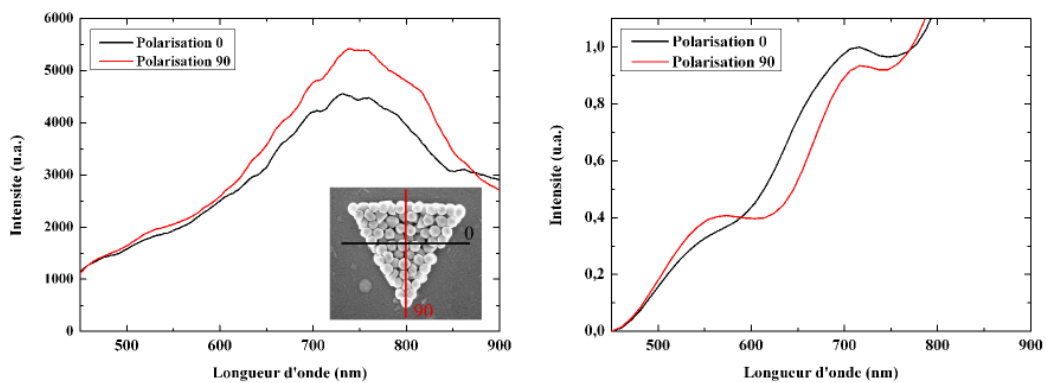


FIGURE 2.15 – Spectres de diffusion pour une structure triangulaire de 250 nm de hauteur suivant 2 polarisations différentes : alignée avec une base du triangle (0°) et alignée avec un sommet du triangle (90°). (a) Données expérimentales et (b) résultats obtenus par simulation FDTD.

Les spectres mesurés en champ sombre sont présentés sur la figure 2.15(a). **Les deux spectres arborent un même profil**, à savoir une longueur d'onde de résonance très large, centrée sur 750 nm. Ces spectres sont similaires à ceux observés sans polarisation (figure 2.8). Seule l'intensité mesurée entre les deux polarisations varie légèrement. Cette variation peut être liée au nombre et à la nature (distance inter-particules, taille et forme de particules) des points chauds mis en jeu dans le phénomène de résonance. **La faible dépendance en polarisation est confirmée par les spectres calculés en FDTD** (figure 2.15(b)) qui présentent tous deux une résonance centrée sur 716 nm en plus du pic de haute énergie (553 nm).

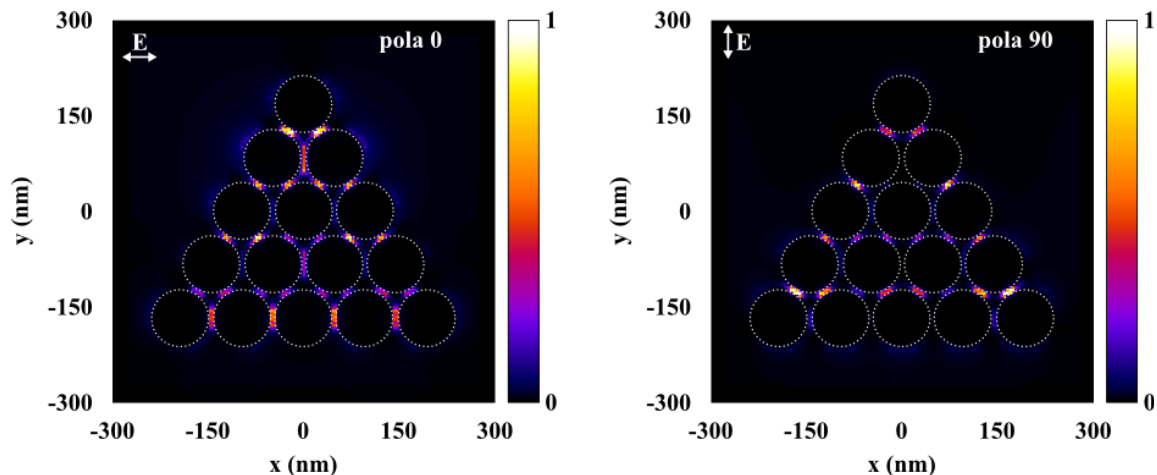


FIGURE 2.16 – Cartes d'intensité du champ électrique dans le plan XY d'une structure 3D triangulaire à base de particules d'or de 100 nm à $\lambda = 716$ nm pour 2 polarisations orthogonales.

Finalement la répartition du champ électrique autour des structures triangulaires a été calculée par FDTD à 716 nm pour les deux polarisations décrites. Les cartes d'intensité de la figure 2.16 nous montrent que cette **répartition varie en fonction de la polarisation considérée**. En effet, les **points chauds inter-particules** caractéristiques du pic de faible énergie se trouvent **relocalisés à différents endroits du triangle**. Il semble donc possible de pouvoir réorganiser la distribution locale du champ EM en jouant sur la polarisation du faisceau d'excitation. Cet aspect sera étudié plus en détail dans la partie suivante 2.3.

Résumé de la partie 2.2

Un montage de micro-spectroscopie localisée a été utilisé afin de caractériser les propriétés optiques des architectures 3D dans la gamme spectrale du visible. La configuration du système a été ajustée de telle sorte que l'on puisse caractériser individuellement chaque architecture.

Nous avons étudié dans un premier temps le spectre de diffusion en champ lointain des architectures triangulaires de 500 nm de hauteur. Les résultats obtenus ont révélé que pour de telles architectures, la réponse optique dans le visible était très peu sensible aux petites variations structurales. Cette étude a également permis de révéler la signature spectrale de ces objets 3D. Ainsi un léger épaulement a été constaté vers $\lambda = 525$ nm tandis qu'un second pic très large et très intense a été mesuré aux environs de $\lambda = 750$ nm. La nature du pic de haute énergie a alors été attribuée à un mode plasmonique dipolaire, lié à la nature des nanoparticules utilisées. Le second pic, de faible énergie, a quant à lui été associé à un mode plasmonique lié au couplage entre les différentes nanoparticules qui constituent les architectures 3D.

Pour confirmer ces résultats, des modélisations FDTD ont été réalisées sur des structures simplifiées de forme triangulaire de 250 nm de hauteur. Les spectres de diffusion calculés par FDTD ont permis de confirmer la présence de deux pics situés dans le visible. Le décalage entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées a été attribué à la distribution en taille et en forme des nanoparticules utilisées mais également à leur inter-distance variable. Finalement des cartes d'intensité en champ proche ont été modélisées afin de connaître l'origine des deux pics observés. Les résultats ont alors confirmé les prédictions expérimentales concernant la nature des deux modes.

L'influence des paramètres structuraux a ensuite été étudiée. Dans un premier temps les mesures expérimentales sur des architectures triangulaires de hauteur 250, 500 et 1000 nm, ont montré que pour une architecture de forme fixe, la hauteur n'avait aucun effet sur la position des deux pics de résonance. Seule l'intensité globale du signal semblait être affectée, du fait du nombre de particules présentes. En revanche les cartes d'intensité modélisées par FDTD ont montré que l'intérêt de structurer les particules en 3D était de permettre le couplage non seulement entre les particules d'un même plan, mais également entre les particules de plans successifs. Ainsi en structurant les particules en 3D il est possible d'augmenter considérablement le nombre de points chauds par rapport à une structure 2D.

Le second paramètre structural étudié a été la forme géométrique des architectures. Ainsi pour six formes différentes, les spectres de diffusion se sont révélés identiques du point de vue de la position des pics de résonance. Toutefois nous avons pu montrer qu'à hauteur constante, l'intensité du pic de faible énergie était liée à la section des architectures par une loi quasi-proportionnelle.

Finalement l'influence de la polarisation a été évaluée pour des architectures triangulaires. Deux directions ont été considérées, une première perpendiculaire à la base du triangle et une seconde parallèle. Les mesures expérimentales ainsi que les simulations FDTD ont révélées une très faible dépendance concernant le signal de diffusion en champ lointain. En revanche les cartes d'intensité ont montré que la répartition des points chauds semblait dépendre de la polarisation considérée.

2.3 Luminescence à deux photons

Les architectures métalliques 3D ont révélé des spectres de diffusion en champ lointain composés principalement d'un pic très large et centrés autour de 750 nm. Ces spectres se sont avérés être insensibles à la forme des structures et à la polarisation du signal d'excitation. Dans cette partie nous allons chercher à déterminer si ces paramètres ont une influence sur la distribution locale du champ électrique. Ces mesures ainsi que les simulations numériques associées, ont été réalisées au CEMES (Toulouse) par l'équipe de *C. Girard* et *A. Arbouet* à l'aide d'une technique de champ lointain, la luminescence à deux photons.

2.3.1 Principe physique et mise en place expérimentale

2.3.1.1 Principe physique

La luminescence à deux photons (TPL : Two-Photon Luminescence) est généralement considérée comme un processus à trois étapes dans lequel l'absorption de photons infrarouges par un métal engendre l'émission de photons dans le domaine du visible [Boyd 1986, Beversluis 2003, Dulkeith 2004, Imura 2005]. Comme le montre la figure 2.17(a), la première étape consiste en l'absorption séquentielle de deux photons de faible énergie (domaine infrarouge). Le premier photon excite un électron de la bande de conduction à un niveau d'énergie supérieur au niveau de Fermi. Le second photon infrarouge excite quand à lui un électron de la bande d occupée vers un état inoccupé de la bande de conduction. Deuxièmement, l'électron de la bande de conduction se rapproche du niveau de Fermi par un processus de diffusion intrabande. Finalement, l'émission d'un photon visible résulte de la recombinaison radiative entre l'électron de la bande de conduction et le trou de la bande d .

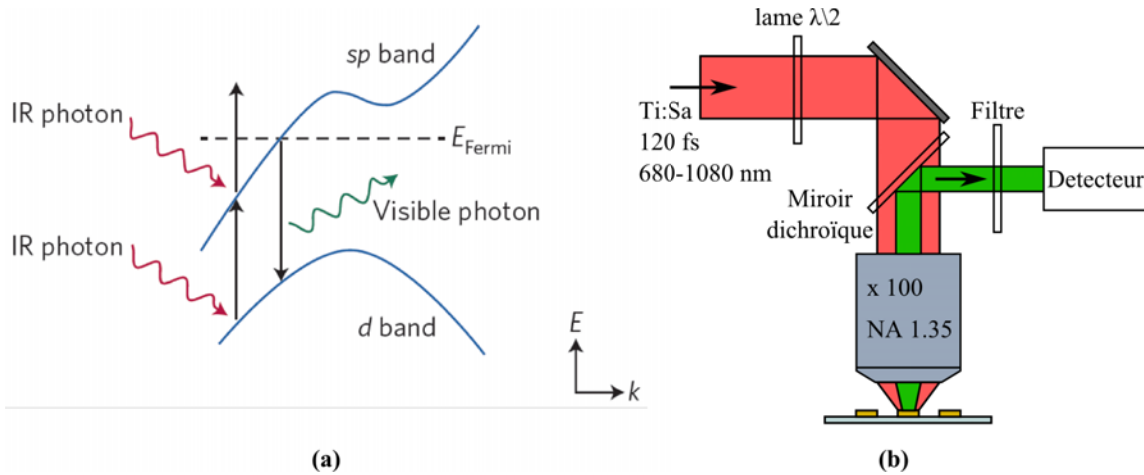


FIGURE 2.17 – (a) Représentation du diagramme de bande pour l'or aux environs du point de symétrie X dans la première zone de Brillouin, et mécanisme de luminescence à deux photons associé. (b) Schéma du banc optique utilisé pour les mesures de TPL. Extrait de [Viarbitskaya 2013]

De nombreux travaux ont déjà démontré l'intérêt majeur de cette technique comme technique de caractérisation optique permettant à la fois de mesurer le spectre d'émission mais également de remonter à la distribution d'intensité en champ proche optique de nanostruc-

tures métalliques. Cette technique s'est vue appliquée à des objets individuels tels que les nano-bâtonnets [Bouhelier 2005, Wang 2013] ou les nano-prismes [Imura 2006, Fedou 2013, Viarbitskaya 2013] mais également à des structures couplées comme les nano-antennes plasmoniques [Bloemendal 2006, Ghenuche 2008, Beermann 2008]. Plus récemment l'étude d'architectures complexes sous forme de réseaux de nanoparticules plasmoniques (PNN) a révélé une forte modulation de la distribution spatiale de l'intensité EM autour de ces objets [Girard 2010, Sanchot 2012].

2.3.1.2 Expérience de TPL menée au CEMES

Le système utilisé pour les mesures de luminescence à deux photons a été développé au CEMES par le groupe de A. Arbouet (figure 2.17(b)). Il est constitué d'un microscope optique avec pour source d'illumination un laser commercial femto-seconde titane-saphire (Ti :Sapphire) (*Coherent Chameleon Ultra II*). Ce laser délivre des pulses de 120 fs, polarisés linéairement et accordables entre 680 et 1080 nm. Le faisceau d'excitation est focalisé en un spot d'excitation de largeur à mi-hauteur de 300 nm et de puissance comprise entre 100 et 300 μW , à l'aide d'un objectif à immersion dans l'huile d'ouverture numérique $\text{NA}=1.35$. La polarisation du faisceau est quant à elle contrôlée par une lame demi-onde. L'échantillon est placé sur une platine piézoélectrique permettant de le déplacer finement sous le spot de focalisation afin de scanner la totalité de l'objet étudié. Enfin, le signal de luminescence est collecté en réflexion à l'aide d'un photo-multiplicateur après avoir été séparé du signal d'excitation par un miroir dichroïque puis filtré à travers un filtre passe bas.

2.3.2 Cartographie du signal TPL

Les mesures TPL ont été réalisées par l'équipe du CEMES sur les architectures 3D de 500 nm de hauteur. La longueur d'onde d'excitation a été fixée à $\lambda = 750$ nm de façon à exciter le mode plasmonique déterminé dans la section 2.2.2. Chaque objet est scanné à l'aide du laser d'excitation afin de collecter la totalité du champ électrique autour de la structure. En première approximation l'intensité mesurée en TPL peut être reliée à la puissance 4 de l'amplitude du champ électrique locale [Schuck 2005, Ghenuche 2008]. Cette dépendance confère à la TPL une très forte sensibilité aux faibles variations d'intensité.

2.3.2.1 Influence de la forme des structures

La figure 2.18((d) à (f)) présente les résultats des cartes TPL obtenues sur des architectures métalliques de hauteur 500 nm et de forme variable (cercles, triangle et croix) accompagnés des clichés MEB correspondants ((a) à (c)). On constate que malgré la taille relativement grande de nos structures, les cartes d'intensité révèlent des **motifs très résolus** dont les **variations sont de dimension sub-longueur d'onde**. Chaque motif est composé de plusieurs spots de différentes intensités localisés près des bords des structures colloïdales. On peut voir clairement sur ces trois cartes d'intensité que **le nombre, la taille et la forme des spots** ainsi que la **symétrie des motifs d'intensité dépendent de la géométrie des structures considérées**.

Ces cartes d'intensité du champ électrique révèlent également un détail important concernant le couplage plasmonique entre les éléments constitutifs de nos architectures 3D. En effet, dans le cas d'un ensemble de particules d'or sans interactions mutuelles, on devrait s'attendre à mesurer un signal TPL dépendant uniquement du nombre de particules présentes sous le

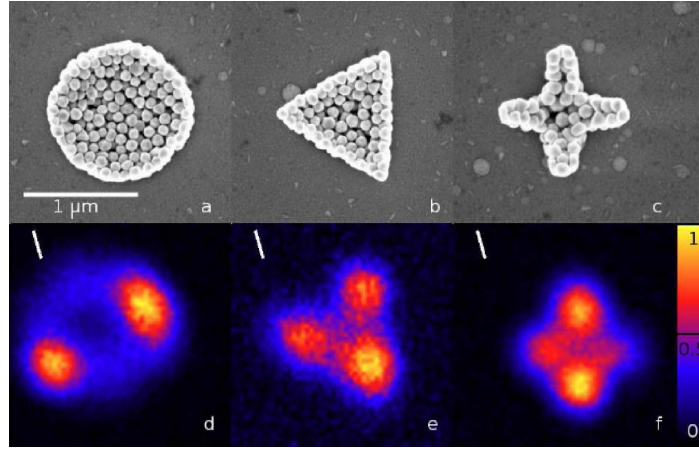


FIGURE 2.18 – (a), (b) et (c) Clichés MEB des architectures métalliques de 500 nm de hauteur étudiées par TPL (cercle, triangle et croix). (d), (e) et (f) Cartes d'intensité TPL correspondantes. La barre blanche indique le sens de la polarisation du faisceau incident. [Jageler-Hoheisel 2013]

spot d'excitation. Pour nos structures le signal résultant devrait donc être reparti de manière homogène sur l'ensemble de l'objet et présenter très peu de variations d'intensité. Les résultats de la figure 2.18 ont révélé que ce n'était pas du tout le cas.

Ce résultat prouve que la réponse de nos architectures 3D métalliques est principalement dictée par le couplage inter-particules. Ceci est en parfait accord avec la réponse optique en champ lointain mesurée par micro-spectroscopie en champ sombre.

2.3.2.2 Influence de la distance inter-particule.

La distribution du champ EM étant gouvernée par les interactions inter-particules, nous avons cherché à déterminer théoriquement l'influence de la distance inter-particules sur le motif d'intensité en champ proche.

Pour ce faire, l'équipe de C. Girard a récemment développé un outil de simulation de luminescence à deux photons basé sur la méthode Green-Dyadic tri-dimensionnelle (3D-GDM) dans laquelle un faisceau gaussien est appliqué numériquement de manière à sonder le volume d'une structure plasmonique [Teulle 2012]. Cette méthode permet un calcul précis du champ électromagnétique local à l'intérieur d'une structure métallique arbitraire placée sur un substrat.

L'intensité du signal TPL est calculée à partir de la distribution locale du champ électrique $\mathbf{E}(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}_i, \omega)$ où \mathbf{r}_i indique la position de la $i^{\text{ème}}$ particule et \mathbf{R}_0 la position du centre du faisceau gaussien (figure 2.19). L'intensité TPL est alors donnée par l'équation :

$$\mathcal{I}_{TPL}(\mathbf{R}_0, \omega) = \eta^2(\omega) \sum_{i=1}^N \int_{\nu_i} [|\mathbf{E}(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}_i, \omega)|^2] d\mathbf{r}_i \quad (2.4)$$

où ω est la fréquence angulaire du laser et $\eta(\omega)$ représente un coefficient effectif non-linéaire dépendant de ω et associé au métal. Ce facteur devient constant lorsque l'on travaille avec un fais-

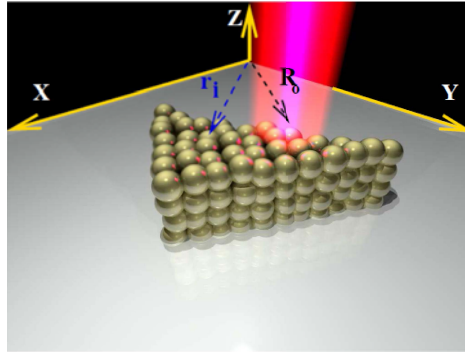


FIGURE 2.19 – Schéma du système utilisé pour le calcul de l'intensité TPL d'une structure colloïdale triangulaire déposée sur un substrat en verre. \mathbf{r}_i indique les positions des particules au sein de la structure et \mathbf{R}_0 le centre du point de focalisation du faisceau gaussien utilisé. [Jageler-Hoheisel 2013]

ceau monochromatique. N et ν_i représentent quand à eux le nombre total de particules constituant la structure 3D et le volume de chacune d'entre elles. Le tenseur dyadique de Green est calculé tout d'abord en discrétisant la structure étudiée par un réseau hexagonal de cellules élémentaires. Puis le carré de l'intensité locale du champ électrique est intégré sur la totalité de la structure, donnant naissance au signal TPL. Ce signal étant valable uniquement pour une position particulière du faisceau gaussien, le calcul est répété pour chaque emplacement du spot d'excitation. Les cartes TPL sont alors calculées pixel par pixel.

Dans le cas de nos architectures 3D cette méthode a été utilisée afin de déterminer l'influence du couplage inter-particules sur les cartes TPL. Pour ce faire nous avons considéré une structure triangulaire composée d'un réseau hexagonal de nanoparticules d'or de 100 nm de diamètre (figure 2.20(a)). Les simulations numériques ont été réalisées pour trois valeurs de la distance inter-particules h (150, 120 et 105 nm) et deux polarisations différentes (perpendiculaire et parallèle à une base du triangle). Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 2.20((b) à (d)).

Dans un premier temps on peut constater que quelle que soit la situation étudiée, on obtient une **exaltation de champ due à l'excitation de la résonance plasmon des particules individuelles**. Néanmoins la répartition locale du champ électrique varie fortement d'un cas à l'autre. Pour un **espace de 150 nm** on observe un **signal quasi-constant et réparti de manière homogène** sur toute la structure. La configuration trop diluée du système ne permet pas un couplage inter-particules suffisant pour reproduire les motifs expérimentaux de la figure 2.18(e). La réponse individuelle de chaque particule surpasse la réponse collective de l'ensemble de la structure. Quand la **valeur de h est réduite à 120 nm** un motif particulier semble émerger du **signal TPL** et **semble dépendre légèrement de la polarisation** du faisceau d'excitation. Finalement lorsque h atteint une valeur de **105 nm** les résultats obtenus sont en **parfait accord avec les mesures expérimentales**. On retrouve **trois spots très intenses**, localisés **au niveau des sommets du triangle**. La présence de ces spots comparée au profil plat observé pour $h = 150$ nm prouve bien que la distribution locale de champ mesurée en TPL résulte d'un **mode plasmonique collectif du au couplage inter-particules**.

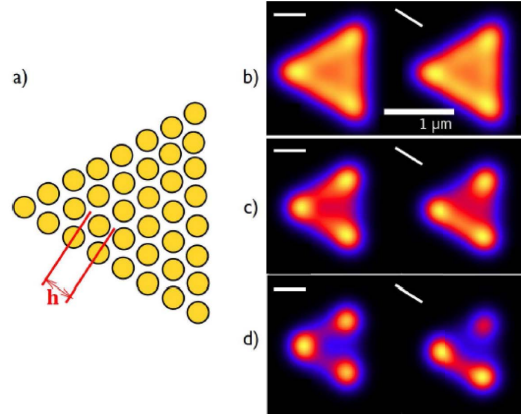


FIGURE 2.20 – (a) Vue du dessus de la structure triangulaire définie pour le calcul du signal TPL. Résultat des cartes TPL simulées avec la méthode 3D-GDM pour trois valeurs de l'espace inter-particules h : (b) $h = 150$ nm, (c) $h = 120$ nm et (d) $h = 105$ nm. Deux polarisations du faisceau gaussien ont été considérées (barres blanches). [Jageler-Hoheisel 2013]

2.3.2.3 Modelage du signal plasmonique

La figure 2.20(d) a permis de révéler une forte dépendance du motif d'intensité avec la distance entre les particules. Si l'on compare maintenant les deux cartes calculées dans cette configuration on s'aperçoit que ce motif semble dépendre également de la polarisation du faisceau incident. Nous avons donc cherché à voir s'il était possible de moduler cette distribution de champ en jouant sur la direction de la polarisation.

Les résultats obtenus sont regroupés dans la figure 2.21. Pour chaque polarisation les cartes TPL ont été mesurées expérimentalement sur une structure triangulaire de 500 nm de hauteur (figure 2.21(a) à (d)) et confrontées aux simulations numériques obtenues pour une séparation de $h = 105$ nm (figure 2.21(e) à (h)). Dans un premier temps on remarque que les **cartes théoriques reproduisent de manière assez fidèle les résultats expérimentaux**. Entre autre, la taille, la localisation et la dépendance en polarisation sont remarquablement bien reproduites par le modèle numérique. Par exemple pour une **polarisation parallèle à une des bases du triangle** (figure 2.21(c) et (d)) la carte TPL présente un **faible spot au niveau du sommet opposé et deux spots très larges et intenses le long de la base considérée**.

Finalement, la distribution d'intensité mise en évidence pour les structures colloïdales triangulaires présente un comportement similaire, vis à vis de la forme et de la polarisation, à celui observé pour des nanoprismes volumiques de taille inférieure [Rang 2008].

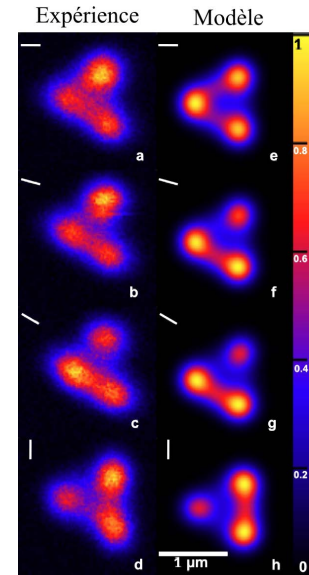


FIGURE 2.21 – Cartes TPL en fonction de la polarisation incidente pour des architectures triangulaires de 500 nm de hauteur. (a) à (d) cartes expérimentales et (e) à (h) cartes théoriques. La direction de la polarisation est indiquée par la barre blanche. [Jageler-Hoheisel 2013]

Cette dernière remarque suggère que le mode plasmon d'un assemblage 3D composé de particules métalliques couplées électromagnétiquement imite celui de particules volumiques de plus petite taille.

Résumé de la partie 2.3

Les architectures 3D de 500 nm de hauteur ont été caractérisées par photoluminescence à deux photons au laboratoire CEMES par l'équipe de C. Girard et A. Arbouet. Les données expérimentales ont également été confrontées aux résultats issus de leur modèle numérique.

Les résultats des mesures TPL ont révélé dans un premier temps que les cartes d'intensité présentaient des résolutions relativement bonnes comparées à la taille des objets étudiés. En effet des motifs sub-longueurs d'onde tels que des spots de forte intensité ont pu être identifiés. Le nombre, la taille et la position de ces spots se sont révélés être dépendants de la forme géométrique des architectures considérées. Ces résultats ont ainsi pu confirmer ceux obtenus en spectroscopie de champ sombre, à savoir que la réponse d'architectures 3D à base de nanoparticules était principalement liée au couplage plasmonique entre les différentes entités constitutives.

Les travaux se sont ensuite concentrés sur les architectures de forme triangulaire. La comparaison entre les cartes de champ mesurées par TPL et celles obtenues avec le modèle numérique ont permis de déduire la distance inter-particule caractéristique de nos architectures. Ainsi pour une distance de 105 nm centre à centre entre chaque particule, les simulations ont permis de retrouver les motifs d'intensité identifiés par les mesures expérimentales. Dans le cas des architectures triangulaires, ces motifs sont caractérisés par la présence de 3 spots d'intensité situés au niveau des sommets.

Finalement, une dernière série d'expériences s'est focalisée sur l'influence de la polarisation du faisceau incident sur la répartition des spots d'intensité. Dans un premier temps la comparaison entre les données expérimentales et les simulations s'est avérée très concluante. Ainsi il a été montré que l'orientation de la polarisation influait fortement sur la taille et la localisation des spots d'intensité. Par exemple, dans le cas d'une polarisation parallèle à une base du triangle, 3 spots ont pu être identifiés. Un spot moins intense s'est révélé être présent sur le sommet opposé, tandis que deux spots de forte intensité ont été observés le long de la base concernée.

2.4 Conclusion

➤ *Fabrication d'architectures 3D métalliques*

L'assemblage par force de capillarité a été utilisé afin de valider la fabrication d'architectures 3D à base de nanoparticules. Pour cela un protocole expérimental a été mis au point afin d'assembler des particules d'or de 100 nm de diamètre sur des lamelles de verre contenant une résine lithographiée. Après le retrait de la résine d'assemblage, les architectures 3D ont été étudiées d'un point de vue structural.

Des architectures d'environ 1,5 μm de côté, de forme et de hauteur variables ont ainsi pu être fabriquées. Six formes géométriques différentes ont été réalisées, des ronds, des triangles, des carrés, des étoiles à cinq branches, des hexagones et enfin des croix. Pour chaque motif, trois hauteurs d'objets ont été obtenues, 250, 500 et 1000 nm. L'étude structurale a mis en évidence la grande variété des objets réalisés en terme de volume. Ainsi la gamme d'objets s'étend de 0,1 μm^3 à 1,8 μm^3 , ce qui représente en terme de particules quelques centaines à plus de 2000 nanoparticules assemblées. Finalement l'apparition d'un déficit en particules a été observé principalement pour les structures de grande taille. Ce dernier a été associé à un rapport trop faible entre la concentration des particules et le volume des motifs de remplissage. Des structures originales et inattendues ont alors pu être fabriquées.

➤ *Réponse optique des architectures 3D*

Les architectures 3D réalisées ont ensuite été caractérisées optiquement par spectroscopie de diffusion en champ sombre au LTM et par luminescence à deux photons au CEMES. Dans les deux cas les résultats obtenus ont été confrontés à des simulations numériques.

- Réponse caractéristique des architectures métalliques 3D. *Dans un premier temps les mesures ont montré que le spectre de diffusion de telles structures était caractérisé par un pic de résonance situé à 750 nm ainsi que par un léger épaulement proche de 525 nm. Ces pics ont été associés d'une part au couplage plasmonique entre les particules constituant les architectures, et d'autre part à la nature de ces nanoparticules. La réalisation de cartes d'intensité du champ électrique autour des structures, par simulation FDTD et par TPL, ont confirmé l'origine des deux pics observés. Dans le cas des simulations FDTD les cartes de champ à la longueur d'onde de couplage ont révélé la présence de spots intenses au niveau des interstices entre les nanoparticules. Concernant les cartes obtenues par TPL, celles-ci ont mis en évidence la présence de motifs d'intensité de taille sub-longueur d'onde. Les simulations associées ont montré que ce couplage avait lieu uniquement si la distance centre à centre entre chaque particule était égale à 105 nm.*

- Influence de la taille des architectures 3D. *Dans un second temps l'influence de la hauteur des architectures a été évaluée. Les spectres de diffusion des architectures triangulaires de 250, 500 et 1000 nm ont pour cela été comparés. Aucune différence n'a été observée du point de vue de la position de la longueur d'onde de couplage. Seule l'intensité semble varier du fait du nombre de particules mis en jeu dans chaque architecture. En revanche, les cartes de champ obtenues à partir de simulations FDTD ont montré tout l'intérêt de travailler avec des structures 3D. Les cartes réalisées au niveau des espaces inter-plan ont révélé qu'en plus du couplage entre les particules d'un même plan, il y avait également un couplage entre*

les particules de deux plans successifs. Le nombre de points chauds se voit donc fortement multiplié lorsque la hauteur des architectures augmente.

- **Influence de la géométrie des architectures 3D.** Les spectres de diffusion des structures de 500 nm ont été mesurés pour les 6 géométries d'objets réalisées. La comparaison de ces spectres a montré qu'il n'y avait pas d'influence sur la position de la longueur d'onde de couplage. Toutefois les variations d'intensité du pic plasmon observées pour les différentes formes ont permis de déduire un comportement proportionnel vis à vis de la section des architectures 3D. Les cartes de champ obtenues par TPL ont quant à elles dévoilé une forte dépendance de la taille, de la forme et de la répartition des motifs d'intensité en fonction de la forme de structures colloïdales.

- **Influence de la polarisation.** Finalement des spectres de diffusion d'une architecture triangulaire ont été mesuré pour différentes polarisations. Les résultats n'ont alors pas montré de dépendance vis à vis de celles-ci. En revanche, les cartes de champ obtenues par FDTD et par TPL ont indiqué qu'en faisant varier la polarisation du faisceau d'excitation il était possible de contrôler la répartition et la forme des spots d'intensité.

Sources localisées de lumière blanche

Sommaire

3.1 Principe d'une source locale de lumière blanche	90
3.1.1 Qu'est-ce qu'un émetteur blanc localisé ?	90
3.1.2 Les technologies disponibles	90
3.1.3 Le choix des fluorophores comme sources de lumières	90
3.1.4 Les nanoparticules colloïdales comme briques de base	91
3.2 Réalisation des émetteurs blancs	93
3.2.1 Fabrication des sources localisées	93
3.2.2 Caractéristiques structurales des sources fabriquées	98
3.3 Spectroscopie de fluorescence	100
3.3.1 Banc de spectroscopie	100
3.3.2 Étude préliminaire des propriétés optiques des nanoparticules de poly-styrène	101
3.3.3 Spectre d'émission et diagramme de chromaticité des sources locales . .	117
3.4 Conclusion	121

Dans cette partie le procédé de fabrication de structures colloïdales 3D développé au chapitre précédent est exploité afin d'élaborer des émetteurs locaux à large gamme spectrale (lumière blanche). Ces structures seront fabriquées à partir de nanoparticules diélectriques dopées avec des fluorophores émettant différentes couleurs de fluorescence.

Dans un premier temps, nous définirons le concept d'émetteur blanc, et nous détaillerons les raisons qui nous ont poussé à choisir les nanoparticules diélectriques comme briques de base.

Dans un second temps, les conditions d'obtention de ces émetteurs de lumière seront détaillées, puis les structures réalisées seront caractérisées par microscopie électronique à balayage. Nous évaluerons alors les propriétés structurales de ces objets d'un point de vue de leur forme, de leur taille, et enfin du nombre de particules qui les composent.

Nous verrons ensuite quelles sont les propriétés optiques d'un point de vue spectral et chromatique de mélanges contenant une à trois couleurs de particules différentes. Les mécanismes mis en jeu dans la formation de la couleur seront étudiés afin d'adapter le mélange des particules fluorescentes à la fabrication des émetteurs blancs locaux. Finalement les caractéristiques optiques de ces objets seront présentées en terme de reproductibilité et de pureté.

3.1 Principe d'une source locale de lumière blanche

3.1.1 Qu'est-ce qu'un émetteur blanc localisé ?

Nous définirons une source locale de lumière blanche comme un objet de taille micrométrique capable d'émettre une lumière polychromatique s'étendant sur l'ensemble de la gamme du visible (de 380 à 780 nm) et dont la couleur se rapproche le plus possible du blanc.

En plus de cette définition très générale, nous avons fixé les contraintes suivantes :

- Les sources locales doivent avoir une **géométrie modulable** ;
- Les sources locales doivent répondre à un mécanisme d'émission simple à mettre en oeuvre, par le biais de l'utilisation d'une **source unique d'excitation**.

3.1.2 Les technologies disponibles

Parmi les choix qui s'offrent à nous dans la littérature pour la réalisation de sources blanches locales on peut citer entre autres :

- **La lithographie à deux photons** d'une résine dopée avec des fluorophores [Lecarme 2011a] ;
- **La synthèse de microsphères de silice fluorescentes** par encapsulation de fluorophores [Wang 2005] ;
- **La croissance de nanofils semi-conducteurs** à base de CdZnSSe [Yang 2011], ou de nanofils de CdS dopés avec du manganèse (Mn) et de l'euprimum (Eu) [Yang 2013] ;
- **L'élaboration de copolymères à blocs sous forme de microsphères dopées** à l'aide de semi-conducteurs (CdS/ZnS et CdSe/ZnS)[Ku 2013] ou sous forme de films fins comportant des inclusions de terres rares (Eu, Tb, Tm) [Sun 2012].

3.1.3 Le choix des fluorophores comme sources de lumières

On peut voir que la fabrication de sources blanches passe principalement par l'utilisation de fluorophores ou de matériaux semi-conducteurs. Dans notre cas nous avons opté pour l'utilisation de fluorophores car ils font partie des outils déjà maîtrisés au laboratoire [Honegger 2011b, Lecarme 2011a]. Le principe de fonctionnement d'une source polychromatique à base de fluorophores est détaillée sur la figure 3.1 :

- Une source locale est réalisée en mélangeant trois fluorophores différents, un bleu, un vert et un rouge ;
- Le premier fluorophore est excité à l'aide d'une source UV et émet une lumière bleue. Une partie de cette lumière est diffusée en champ lointain tandis que le reste est absorbé par le second fluorophore ;
- Le second fluorophore est à son tour excité et émet une lumière verte dont une partie est diffusée en champ lointain et dont l'autre partie est absorbée par le troisième fluorophore ;
- Le dernier fluorophore est finalement excité et émet une lumière rouge ;
- La superposition des trois contributions en champ lointain résulte en une lumière polychromatique de couleur blanche.

Comme on peut le constater ce mécanisme nécessite d'avoir recours à **des fluorophores dont les spectres d'absorption et d'émission se recouvrent deux à deux**. De plus il est primordial de pouvoir **ajuster la concentration** de chacun des fluorophores de façon à

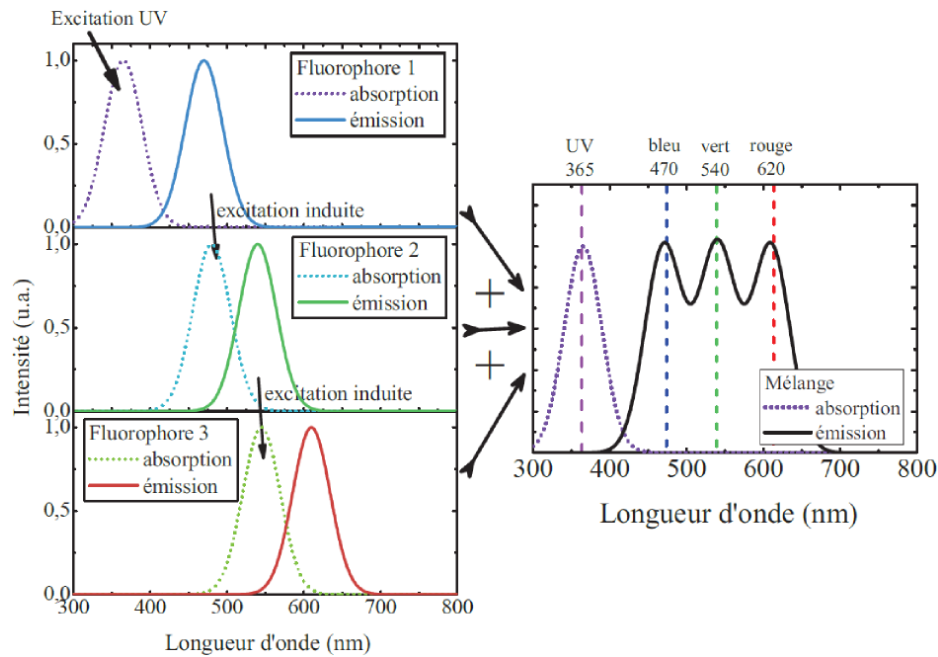


FIGURE 3.1 – Schéma de principe d'un émetteur blanc basé sur l'excitation UV de plusieurs fluorophores : (à gauche) combinaison de trois fluorophores de couleurs différentes, bleu, vert et rouge résultant (à droite) en une émission de couleur blanche après excitation dans l'UV [Lecarme 2011a].

contrôler le rapport entre la lumière émise et celle absorbée. L'enjeu dans la fabrication des sources locales sera donc de trouver la brique de base la plus adaptée répondant aux critères techniques (taille micrométrique, géométrie variable) et optiques (longueurs d'onde d'absorption/émission).

3.1.4 Les nanoparticules colloïdales comme briques de base

Pour rester dans le domaine colloïdal et afin de répondre au mieux aux critères que nous avons définis précédemment, il semble que la technique employée par Wang *et al.* soit la plus appropriée [Wang 2005]. Comme il a été expliqué dans la partie 1.4 cette technique consiste à doper les particules avec des fluorophores durant l'étape de synthèse. Néanmoins elle est restreinte à la fabrication d'objets de forme sphérique. De plus la synthèse de particules peut comporter des étapes de fabrication parfois fastidieuses et difficiles à maîtriser (monodispersité en taille, stabilité, concentration). Pour s'affranchir des étapes de synthèse, certains fournisseurs (*Invitrogen*) proposent la synthèse de nano et microsphères personnalisées, dans lesquelles plusieurs fluorophores peuvent être incorporés. L'inconvénient de cette option est qu'un seul ratio de fluorophores peut être employé à la fois, de plus le prix de ces particules est excessivement élevé vis à vis de la quantité fournie.

Face à ces difficultés nous avons opté pour l'utilisation de nanoparticules de polystyrène fluorescentes de 100 nm de diamètre. Tout d'abord ces objets ont l'avantage d'être des objets disponibles commercialement en suspension colloïdale, il nous sera donc possible de les assembler par CFA. De plus leur petite taille nous permettra de les regrouper en agrégats micrométriques tel que nous l'avons fait avec les particules d'or pour

les architectures plasmoniques. Chaque structure pourra alors contenir un certain ratio des différentes couleurs à notre disposition. De plus, du fait de leur forme sphérique, ces nanoparticules ont la capacité de **diffuser la lumière de manière homogène**. Finalement, ces particules fournies par la société *Duke Scientific Corporation* sont synthétisées à l'aide de leur procédé Firefli. Les fluorophores sont alors incorporés à l'intérieur de la matrice de polystyrène durant la synthèse. Cela les **protège des phénomènes de photoblanchiment** liés aux réactions avec l'ozone et le dioxygène et leur confère ainsi une **longue durée de vie** [Avnir 1985, Tong 1993].

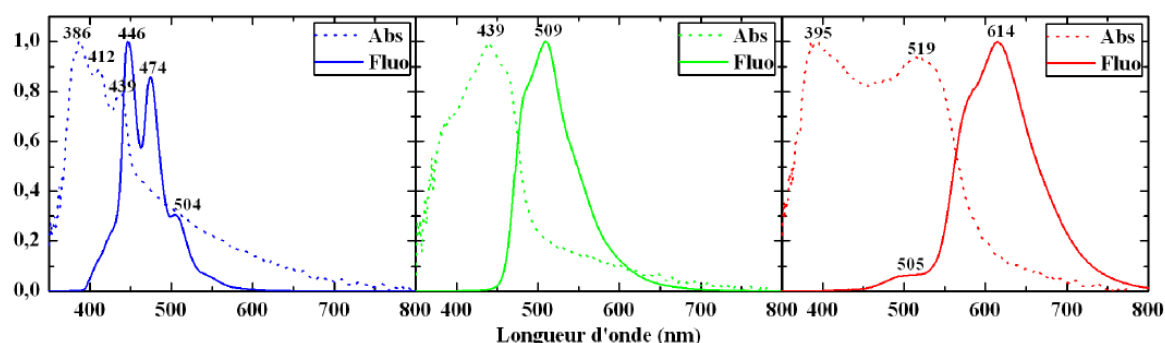


FIGURE 3.2 – Spectres d'absorption et d'émission des différents fluorophores utilisés pour la fabrication des émetteurs blancs.

Les nanoparticules sont fournies sous trois couleurs différentes, le **bleu**, le **vert** et le **rouge**, dont les spectres d'absorption et d'émission (réalisés par micro-spectroscopie localisée, voir 3.3.1) sont présentés sur la figure 3.2. On remarque que d'un point de vue optique ces particules correspondent exactement à la problématique décrite précédemment à savoir que leurs **spectres d'absorption et d'excitation** respectifs **se recoupent deux à deux** et **couvrent l'ensemble de la gamme du visible**, de 400 nm à environ 750 nm. De plus on peut voir que **chaque spectre d'absorption possède une composante dans l'UV**. Cela signifie qu'en plus du mécanisme décrit précédemment, on doit s'attendre à ce que tous les fluorophores soient excités par la source UV.

Fluorophore	Pic(s) d'absorption (nm)		Pic(s) d'émission (nm)	
	Fournisseur	Expérimental	Fournisseur	Expérimental
Bleu	365 ; 388 ; 412	386 ; 412 ; 439	447 ; 447 ; 473	446 ; 474 ; 504
Vert	468	349	508	509
Rouge	542	395 ; 519	612	505 ; 614

TABLE 3.1 – Tableau récapitulatif des différents pics d'absorption et d'émission des fluorophores contenus dans les nanoparticules de polystyrène. Les valeurs de la littérature ont été obtenues sur le site du fournisseur (*Duke Scientific Corporation*). Les valeurs expérimentales ont été mesurées après séchage d'une goutte de suspension colloïdale sur une lamelle de verre.

Les pics d'absorption et d'émission sont regroupés dans le tableau 3.1 et comparés aux valeurs données par le fournisseur. On peut constater que de fortes différences apparaissent entre les valeurs théoriques et expérimentales, principalement pour les pics d'absorption des

trois fluorophores et les pics d'émission des particules bleues. Les fluorophores étant connus pour être des substances très sensibles à leur environnement, la présence de la matrice en polystyrène peut être la cause de ces décalages, car on suppose que les données fournisseurs concernent les fluorophores seuls. Néanmoins, cela ne sera pas gênant pour la réalisation des sources locales puisque les fluorophores resteront encapsulés dans leur matrice de polystyrène.

Par la suite chaque couleur sera identifiée par le pic le plus intense de son spectre d'émission, c'est à dire le pic à 446 nm pour le bleu, celui à 509 nm pour le vert et le pic à 614 pour le rouge.

Résumé de la partie 3.1

Les sources blanches localisées que nous nous proposons de fabriquer ont été décrites comme des objets de taille micrométrique, dont la forme doit être modulable et dont le spectre d'émission doit couvrir l'ensemble de la gamme du visible. De plus elle doivent répondre à un mécanisme d'excitation simple, nécessitant une source unique.

Parmi les sources de lumière présentes dans la littérature nous avons opté pour les fluorophores. Leur principe d'utilisation comme source polychromatique est relativement simple car il repose sur la superposition de l'émission de différents fluorophores, suite à une excitation par une source UV. Toutefois leurs spectres d'excitation et d'émission doivent se recouvrir deux à deux, et la concentration des fluorophores doit pouvoir être ajustée facilement.

Concernant les briques de base nous avons choisi de travailler avec des nanoparticules de polystyrène de 100 nm dopées avec des fluorophores. Les particules commerciales choisies sont disponibles sous trois couleurs : bleu, vert et rouge. Ces objets répondent parfaitement aux conditions fixées, à savoir qu'ils vont pouvoir être assemblés en agrégats micrométriques de forme modulable. De plus leurs spectres d'excitation et d'émission se recoupent deux à deux et couvrent l'ensemble du spectre visible.

3.2 Réalisation des émetteurs blancs

3.2.1 Fabrication des sources localisées

Le procédé de fabrication des émetteurs blancs est basé sur celui développé pour les structures plasmoniques, avec toutefois quelques spécificités. Ainsi, la première étape de ce procédé consiste à réaliser un moule en silicium par lithographie optique (figure 3.3.1). Ce moule sert ensuite à fabriquer les substrats d'assemblage par réplique dans un polymère thermoréticulable (PDMS) (figure 3.3.2). Une fois les substrats fabriqués, les particules de polystyrène sont assemblées (figure 3.3.3) et enfin, les structures colloïdales obtenues sont transférées sur un substrat par tamponnage (figure 3.3.4).

3.2.1.1 Lithographie optique

La fabrication du moule en silicium est réalisée par lithographie optique à l'aide d'un aligneur de masque MJB4 (*SUSS Microtec*). La source d'insolation est une lampe à vapeurs de mercure, permettant de travailler aux deux longueurs d'onde ultra-violettes, 365 et 405 nm.

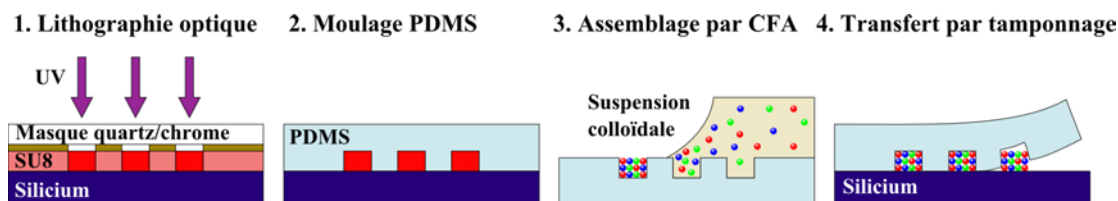


FIGURE 3.3 – Liste des étapes de fabrication des structures colloïdales émettrices de lumière à base de nanoparticules de polystyrène de 100 nm.

Les étapes clés pour la réalisation des émetteurs blancs sont le design des motifs d'assemblage et la fabrication du moule en silicium.

➤ Design des motifs d'assemblage

De manière similaire à la lithographie électronique, la réalisation des substrats par lithographie optique nécessite une étape préliminaire de design des motifs d'assemblage. Une fois le dessin réalisé, le masque dur est fabriqué par la société *Toppan Photomask* par lithographie laser puis gravure d'une couche de chrome sur une plaquette de quartz.

Le dessin du masque réalisé sur *L-edit* est présenté sur la figure 3.4. Ce masque est découpé en 4×9 puces regroupées en fonction de la forme géométrique des motifs qu'elles contiennent. Pour cette étude, quatre formes de motifs ont été considérées, le rond, le carré, le triangle équilatéral et enfin l'étoile à 5 branches. Pour chacune de ces géométries différents paramètres de réseau sont proposés. La dimension latérale des motifs (l) a été fixée à 1,8, 2,7 et $4 \mu\text{m}$. Ces valeurs ont été choisies pour permettre l'assemblage d'un très grand nombre de particules et ainsi conserver statistiquement le ratio R :G :B défini avant assemblage. L'espace bord à bord entre les motifs (e) a quant à lui été fixé à $3 \mu\text{m}$ pour les réseaux de $7,5 \times 7,5 \text{ mm}$ et à quatre fois la dimension latérale des objets pour les réseaux de $5 \times 5 \text{ mm}$. Ainsi les puces d'assemblage peuvent contenir entre 16000 et plus de 2 millions de motifs.

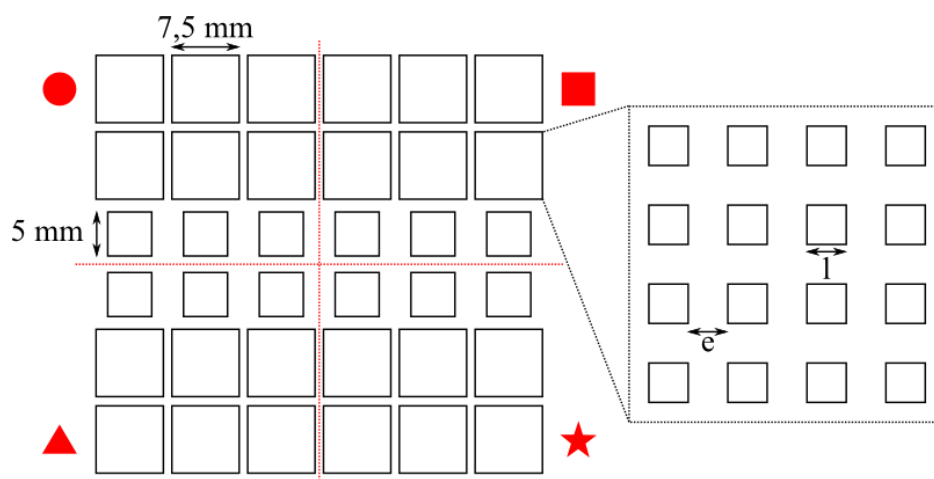


FIGURE 3.4 – Design du masque utilisé pour l'étape de lithographie optique, pour la fabrication des émetteurs blancs.

➤ Fabrication du moule en silicium

Pour la fabrication du moule en silicium une résine photosensible négative a été choisie afin de fabriquer des motifs en plots et ainsi obtenir des cavités après réplication dans le PDMS. La résine choisie pour cette étude est la SU8 2002 de la société *Micro Chem*, qui permet d'obtenir des épaisseurs comprises entre 1,6 et plusieurs μm .

Le protocole expérimental utilisé pour la fabrication du moule en silicium est le suivant :

- Dans un premier temps un promoteur d'adhérence, l'Omnicoat (*Micro Chem*), est déposé sur une plaquette de silicium de 100 mm de diamètre par centrifugation à 3000 rpm pendant 30 sec puis recuit à 200° durant 1 min. Cette couche permet de s'assurer que la résine ne se détache pas du substrat après réticulation et surtout durant l'étape de réplication.
- La SU8 2002 est ensuite déposée à 3000 rpm pendant 1 min suivi d'un recuit de 1 min à 65°C et d'un second recuit à 95°C durant 1 min évitant toute dégradation de la résine due à une montée en température trop violente. L'épaisseur de résine obtenue est d'environ 1,8 μm .
- L'exposition aux UVs d'une durée de 2,7 sec est réalisée à l'aide de la MJB4.
- Les deux recuits précédemment réalisés sont renouvelés afin d'activer le photo-initiateur et par conséquent réticuler la résine.
- Enfin, les motifs sont développés dans un bain de SU8 Developper (*Micro Chem*) pendant 1 min, permettant de dissoudre la résine non-insolée. Le moule est ensuite rincé à l'isopropanol et séché sous un flux d'azote.

Il est possible d'effectuer une étape supplémentaire de gravure sèche (plasma) si l'on souhaite obtenir des motifs d'une hauteur inférieure à 1,8 μm .

Pour terminer, il est nécessaire de réaliser un traitement de surface sur le moule en silicium afin de faciliter le décollement des substrats lors de l'étape de réplication. Pour ce faire, on vient greffer une couche anti-adhésive d'Optool DSX (*Daikin Industries*) comme expliqué dans la partie "fabrication cellule microfluidique".

3.2.1.2 Réplication des substrats d'assemblage

La réplication des substrats d'assemblage est effectuée à l'aide du polymère thermo-réticulable introduit en partie "fabrication cellule microfluidique", le PolyDiMéthylSiloxane (PDMS). Ce choix est justifié par le fait que ce polymère possède une résolution de l'ordre de 500 nm largement supérieure aux motifs que l'on souhaite reproduire. De plus, cette méthode de transfert permet d'obtenir des substrats à moindre coup puisque le moule en silicium est réutilisable un grand nombre de fois (jusqu'à dégradation des motifs en résine). Enfin, le PDMS possédant une faible énergie de surface il est parfaitement adapté à l'étape de transfert par tamponnage.

Les substrats sont réalisés par dépôt d'une couche de PDMS sur le moule en silicium suivi par un recuit à 150°C durant 10 min. L'épaisseur choisie pour nos substrats est de 1,6 mm, elle est obtenue par dépôt du PDMS jusqu'à recouvrement total du moule en silicium, soit environ 10 mL de PDMS. Elle a été fixée ainsi pour permettre de manipuler le PDMS sans avoir de problèmes liés à son caractère électrostatique, et faciliter l'étape de tamponnage. Néanmoins il est possible d'obtenir des épaisseurs de PDMS plus fines par dépôt par centrifugation. Une fois le PDMS réticulé, il est délicatement décollé du moule puis les puces sont découpées au scalpel une par une et rangées dans une boîte à l'abri de toute contamination.

Des mesures ont été réalisées par microscopie confocale pour s'assurer de la bonne réplication des motifs dans le PDMS. Il s'avère que les dimensions mesurées sont plus petites que celles fixées lors de l'élaboration du masque optique. Cette différence peut être due à l'étape de lithographie ou à celle de moulage du PDMS. En effet, après démoulage la surface du PDMS peut évoluer dans le temps,

entraînant une variation des dimensions des motifs. La profondeur des motifs mesurés sur PDMS est par exemple de $1,2\ \mu\text{m}$ au lieu des $1,8\ \mu\text{m}$ mesurés sur les motifs en SU8. Malgré ces différences, les dimensions des motifs d'assemblage restent relativement raisonnables pour les structures que nous voulons fabriquer.

3.2.1.3 Assemblage capillaire des particules de polystyrène de 100 nm

Les briques de base des émetteurs blancs sont les nanoparticules de polystyrène de 100 nm de diamètre de la société *Duke Scientific Corporation*. Ces particules sont fournies dans une suspension aqueuse à une concentration de $1,8 \cdot 10^{13}$ part/mL quelque soit la couleur de fluorescence considérée.

➤ Préparation de la suspension colloïdale

Contrairement au cas des nanoparticules d'or assemblées sur PMMA, l'assemblage sur PDMS ne peut s'effectuer directement avec la solution mère du fait de l'angle de contact trop important (110°) et de la trop forte concentration en nanoparticules. Une étape préliminaire est donc requise afin de réduire l'angle de contact et la concentration.

La réduction de l'angle de contact entre le substrat et la suspension colloïdale peut être réalisé de deux façons. La première consiste à **augmenter l'énergie de surface du PDMS** (et donc augmenter sa mouillabilité) en réalisant un plasma d'oxygène. Cette méthode ayant un effet temporaire (le PDMS retrouve son état initial après quelques heures, au mieux quelques jours), nous avons opté pour la seconde solution. Celle-ci consiste à **réduire la tension superficielle de la suspension colloïdale par l'ajout d'un surfactant**.

La préparation de la suspension colloïdale suit le protocole suivant :

- Une solution d'eau déionisée contenant 0,01% en masse de surfactant Triton X-100 (*Sigma Aldrich*) est préparée (figure 3.5(a)). Ce ratio massique a été déterminé de façon à obtenir un angle de contact entre le liquide et le substrat de 80° , soit un angle de reculée proche de 40° .
- Les nanoparticules fluorescentes bleues, vertes et rouges sont mélangées selon un certain ratio volumique qui sera déterminé dans la partie 3.3.2 (figure 3.5(b)).
- Le mélange de nanoparticules est ensuite dilué 20 fois dans la solution de Triton pour obtenir une concentration finale en particules de $9 \cdot 10^{11}$ part/mL (figure 3.5(c)).

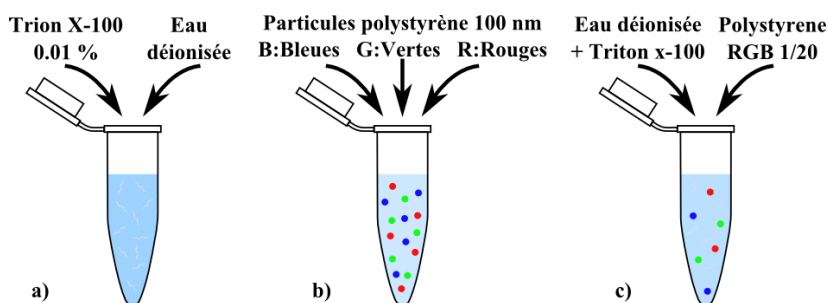


FIGURE 3.5 – Étapes de préparation de la suspension colloïdale à base de nanoparticules de polystyrène fluorescentes bleues, vertes et rouges.

➤ Assemblage des nanoparticules

Les paramètres d'assemblage des nanoparticules de polystyrène de 100 nm ont été déter-

minés empiriquement par assemblages successifs jusqu'à obtention du résultat désiré. **Les paramètres retenus sont une température de 45°C et un débit d'aspiration de 10 mL/min.** Il est nécessaire de conserver une **température élevée** pour assurer une **vitesse de déplacement de la ligne triple suffisamment rapide** (de l'ordre de 15 $\mu\text{m}/\text{min}$) pour éviter tout ancrage de cette dernière. En effet, du fait de la forte densité de motifs une vitesse trop faible génère de nombreuses accroches qui perturbent le bon déroulement de l'assemblage. Concernant le **débit d'aspiration** il a été **fortement réduit** par rapport à celui utilisé pour l'assemblage des particules d'or. Durant les essais d'assemblage il s'est avéré qu'un **débit trop élevé provoquait une intensité de convection beaucoup trop importante**, générant une sur-concentration de la ligne triple. Cette sur-concentration peut également être à l'origine de l'ancrage excessif du front d'évaporation.

Néanmoins, nous avons vu dans la partie 2.1.2 qu'une concentration trop faible en particules au moment de l'assemblage des motifs provoquait des lacunes au niveau du remplissage. Dans le cas présent le nombre et le volume des motifs étant beaucoup plus importants, ces lacunes risquent d'être inévitables. Or, la fabrication des émetteurs blancs nécessitant une étape supplémentaire de transfert il est impératif que le remplissage des cavités soit de bonne qualité. Pour pallier à ce problème, nous avons opté pour une solution consistant à **remplir les motifs petit à petit par une série d'assemblages successifs**. Ainsi un premier assemblage est réalisé dans les conditions décrites précédemment, 45°C et 10 mL/min. **Une fois la suspension colloïdale totalement évaporée**, la cellule micro-fluidique est de nouveau remplie puis **un second assemblage est réalisé**, et ainsi de suite. **Le nombre d'assemblages nécessaires** au bon remplissage des motifs **varie entre 2**, pour les motifs peu denses et de faible dimension ($l=2\ \mu\text{m}$), **et 3** pour les motifs très denses et de grande taille ($l=4,5\ \mu\text{m}$).

3.2.1.4 Transfert par tamponnage

Le choix du procédé de transfert par tamponnage est lié à la nature des particules utilisées pour la fabrication des émetteurs blancs. En effet nous avons vu lors de la réalisation des architectures métalliques 3D qu'il était possible de libérer les nanoparticules de leurs motifs d'assemblage par **dissolution de la résine lithographiée**. Toutefois ce procédé requiert l'**utilisation de particules qui ne sont pas sensibles au solvant** utilisé pour le retrait de la résine, à savoir l'acétone. Ceci n'étant **pas le cas pour le polystyrène** il a fallu adapter le procédé de transfert des structures colloïdales à ce type de nanoparticules. Plutôt que de choisir un solvant adapté, nous avons fait le choix d'une méthode couramment utilisée pour le transfert de nano/micro particules, le **transfert par tamponnage**, souvent dénommée **micro-contact printing** [Kumar 1993]. Cette technique a déjà prouvée son efficacité dans le transfert de couches de particules [Santhanam 2004, Bae 2007, Liao 2012] mais également d'objets individuels [Kraus 2007, Lecarme 2010, Lhoste 2011] avec des résolutions de l'ordre de la particule unique.

➤ Principe du transfert par tamponnage

Le principe du transfert par tamponnage est basé sur la **différence d'énergie de surface entre la surface d'origine**, par exemple le substrat d'assemblage, **et la surface d'accueil**. En effet, lorsqu'une particule est en contact avec deux substrats d'énergie de surface diffé-

rente, celle-ci aura une **affinité plus importante pour le substrat de haute énergie**. Ainsi, en choisissant judicieusement le substrat d'assemblage et celui d'accueil, il est possible de transférer un assemblage de particules de l'un vers l'autre. Ce choix est basé sur la valeur de la **tension superficielle critique** γ_c des matériaux employés. Le **PDMS** ayant une **tension superficielle critique faible** $\gamma_c = 21 - 24 \text{ mN/m}$ il est presque systématiquement employé comme substrat d'assemblage. Concernant le substrat de transfert, des matériaux tels que le **verre** ou le **silicium** sont très largement utilisés du fait de leur **forte tension superficielle critique** $\gamma_c > 150 \text{ mN/m}$.

L'intérêt de cette technique est qu'elle permet de fabriquer les structures colloïdales sur un substrat puis de les **transférer sur une grande variété de surfaces planes ou complexes contenant déjà d'autres structures topographiques**. Le PDMS étant transparent il est possible d'observer au travers de façon à aligner les structures colloïdales fabriquées avec des objets déjà présents sur la surface d'accueil [Kraus 2005]. De plus le PDMS ayant un module de Young très faible ($E = 1,76 \text{ MPa}$) il peut être facilement déformé de façon à **compenser les éventuels défauts de la surface** et ainsi permettre un transfert optimal.

➤ Conditions de transfert des structures colloïdales

Après avoir réalisé les assemblages successifs des nanoparticules de polystyrène (3.6a), le substrat en PDMS est placé face vers le bas en contact avec un morceau de silicium fraîchement clivé d'une taille d'environ $2 \times 2 \text{ cm}^2$. L'empilement PDMS/silicium est déposé sur une plaque chauffante à 100°C . Cette température élevée permet de ramollir le polystyrène augmentant ainsi sa surface de contact avec le substrat d'accueil et donc l'efficacité du transfert. Ce transfert est effectué par l'application d'une pression d'environ 600 kPa pendant 10 sec sur le sommet du PDMS (3.6b). Une telle pression est nécessaire pour déformer suffisamment le PDMS de façon à compenser le remplissage partiel des motifs. En effet malgré les assemblages successifs, on s'attend à un effet similaire à celui observé pour les structures plasmoniques : à cause de la nature intrinsèque du démouillage dans les motifs, le sommet de l'assemblage possède une forme convexe. Plutôt que de réaliser des assemblages supplémentaires qui risqueraient de diminuer la qualité du substrat, nous avons fait le choix de compenser cette lacune lors de l'étape de transfert. Le substrat en PDMS est ensuite décollé verticalement pour libérer les structures colloïdales des motifs d'assemblage (3.6c). Finalement le substrat de silicium contenant les émetteurs blancs est retiré de la plaque chauffante pour redescendre à température ambiante (3.6d).

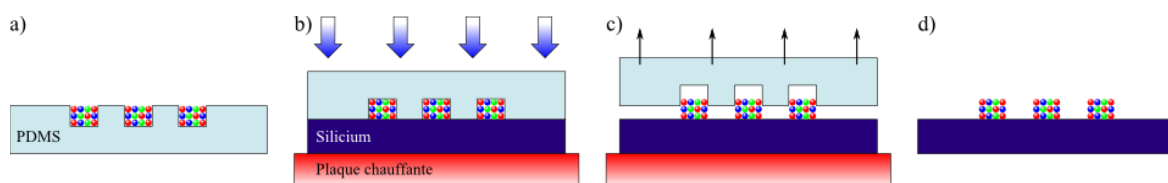


FIGURE 3.6 – Liste des étapes de transfert des émetteurs blancs par tamponnage sur un substrat en silicium.

3.2.2 Caractéristiques structurales des sources fabriquées

Les structures colloïdales fabriquées ont dans un premier temps été caractérisées par microscopie électronique à balayage après l'étape de transfert par tamponnage afin de valider cette dernière. Un aperçu des structures réalisées est donné sur la figure 3.7. Nous nous

sommes intéressés plus particulièrement aux **motifs de formes carrée et triangulaire**.

Les clichés des figures 3.7(a), (b) et (d) donnent une vue d'ensemble des réseaux d'objets transférés. On peut constater que l'**organisation** en réseau carré reste **conservée après le report sur un substrat en silicium**. Ces réseaux couvrent une **surface d'environ $6 \times 6 \text{ mm}^2$** (taille de la cellule d'assemblage) et peuvent contenir jusqu'à **400000 ± 1000 émetteurs blancs** pour les structures de forme carrée. Le **taux de transfert** varie entre **70 et 98%** et dépend fortement de la qualité de l'assemblage. Typiquement, les motifs assemblés partiellement sont très difficiles à transférer du fait du mauvais contact entre les particules et le substrat d'accueil. De plus, les éventuels impuretés ou dépôts aléatoires de particules sur la surface d'assemblage génèrent des zones de non contact entre le PDMS et le silicium et perturbent ainsi le transfert des structures. Il est donc primordial de travailler le plus proprement possible pour assurer la réussite du transfert.

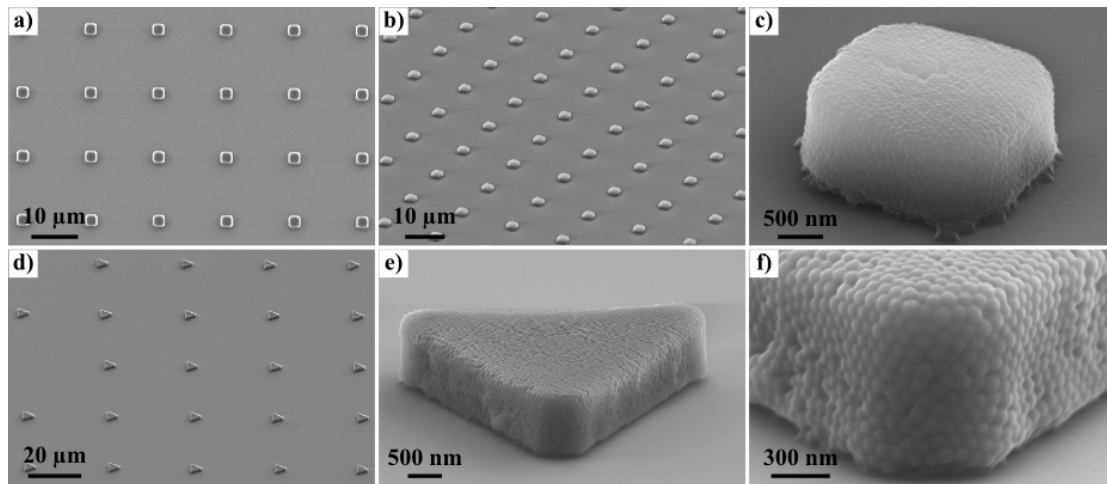


FIGURE 3.7 – Clichés MEB des structures colloïdales fabriquées à l'aide de nanoparticules de polystyrène de 100 nm et transférées par tamponnage sur un substrat en silicium. Vues d'ensemble des réseaux de structures carrées (a) et (b) et triangulaires (d). Zoom sur un objet unique de forme carrée (c) et de forme triangulaire (e) et (f). Extraits de [Cordeiro 2012, Cordeiro 2013]

Pour déterminer les grandeurs caractéristiques des structures fabriquées, des clichés MEB ont été réalisés sur des objets uniques pour les deux formes étudiées. Des exemples de structures carrées et triangulaires sont présentés sur les figures 3.7(c) et 3.7(e) respectivement. Les dimensions latérales de ces deux objets sont cohérentes avec celles fixées lors de l'élaboration du masque optique, à savoir une **largeur de $2,5 \text{ μm}$** pour le **carré** et une **base de 4 μm de large** pour le **triangle équilatéral**. Concernant la **hauteur** des structures elle est estimée à **1 μm** , ce qui est plus faible que la valeur de $1,2 \text{ μm}$ attendue. Cette différence prouve que les motifs ne sont pas entièrement remplis par les colloïdes, et que la pression appliquée lors du transfert permet de compenser ces éventuels défauts de remplissage. Ainsi, une fois les particules en contact avec la surface de silicium, la cohésion au sein des structures colloïdales permet de les transférer en un seul bloc sans **aucune déformation, ni fragmentation de l'objet fabriqué**. Cette cohésion de la structure est en grande partie due à l'**organisation des nanoparticules en réseau hexagonal compact** durant l'évaporation de la suspension

(3.7f). En effet plus la compacité est élevée et plus les points de contact entre particules sont importants. En augmentant la surface de contact entre chaque particule, l'énergie nécessaire pour briser la structure devient alors très importante. À partir de ces données structurales (largeur, hauteur, empilement) nous avons estimé le volume des structures fabriquées et le nombre de particules qui les composent en appliquant les formules de la section 2.1.2. Pour les émetteurs de forme **carrée**, le **volume est de $6,3 \mu\text{m}^3$** et pour les **triangles** il est de **$6,9 \mu\text{m}^3$** . Ceci représente un **nombre de particules proche de 9000** pour les **carrés** et **10000** pour les **structures triangulaires**.

Résumé de la partie 3.2

Le procédé de fabrication développé pour les architectures 3D métalliques a été repris et modifié afin de réaliser des structures 3D à base de nanoparticules de polystyrène de 100 nm fluorescentes bleues, vertes et rouges. Ainsi les colloïdes diélectriques ont été assemblés dans un substrat en PDMS afin de permettre le transfert des structures par tamponnage sur un échantillon de silicium vierge. L'intérêt étant de pouvoir s'affranchir de l'utilisation de solvants qui pourraient détériorer les nanoparticules de polystyrène. Pour permettre l'assemblage sur le PDMS hydrophobe, il a fallu modifier la tension de surface de la suspension colloïdale en ajoutant un surfactant. De plus, pour s'assurer du remplissage complet des motifs, 2 à 3 assemblages successifs ont été nécessaires.

Après le transfert des structures, des observations MEB ont été réalisées afin de caractériser les objets d'un point de vue structural. Les clichés MEB ont révélé que l'étape de transfert par tamponnage n'endommageait pas les structures colloïdales. L'organisation, la forme ainsi que les dimensions des motifs sont alors parfaitement conservées. Deux catégories de structures ont été réalisées, des motifs carrés de $2,5 \mu\text{m}$ de côté par $1 \mu\text{m}$ de haut équivalents à un volume de $6,3 \mu\text{m}^3$, et des motifs triangulaires de $4 \mu\text{m}$ de large par $1 \mu\text{m}$ de haut équivalents à un volume de $6,9 \mu\text{m}^3$. Le nombre de particules constituant chaque structure a alors été estimé à 9000 pour les carrés et 10000 pour les triangles. Des observations rapprochées de la structure des objets ont finalement révélé que les particules étaient organisées en réseaux hexagonaux compacts.

3.3 Spectroscopie de fluorescence

Les structures colloïdales fabriquées ont été caractérisées par spectroscopie afin de déterminer leur propriétés optiques. Mais avant cela une étude préliminaire a été réalisée sur des gouttes contenant une, deux ou trois couleurs de particules différentes.

3.3.1 Banc de spectroscopie

Pour étudier les propriétés de fluorescence des structures colloïdales réalisées à base de nanoparticules de polystyrène nous avons utilisé le banc de micro-spectroscopie localisée décrit au chapitre précédent. Des modifications ont été apportées pour permettre d'exciter et de collecter la fluorescence des particules de polystyrène.

Le montage optique dédié est présenté sur la figure 3.3.1. Les structures colloïdales sont éclairées à l'aide d'une lampe au mercure à arc court au travers d'un filtre d'excitation passe-bande centré à $365 \pm 10 \text{ nm}$. Le signal de fluorescence des émetteurs blancs est séparé du faisceau d'excitation par un

miroir dichroïque passe-haut de longueur d'onde de coupure $\lambda_c = 385$ nm et filtré à l'aide d'un filtre d'émission passe-haut à $\lambda_c = 400$ nm. Il est alors possible de collecter tout le signal de fluorescence émis dans la gamme du visible. De la même façon que pour la spectroscopie en champ sombre, le signal est ensuite partagé en deux par une lame séparatrice 20/80 permettant à la fois l'observation et la caractérisation des structures. Finalement pour acheminer le signal jusqu'au spectromètre deux tailles de fibres seront utilisées, une fibre de $400\ \mu\text{m}$ de diamètre de coeur et une de $50\ \mu\text{m}$. Ces fibres, associées à un objectif $\times 100$, permettent de collecter la lumière sur une zone de $4\ \mu\text{m}$ et $500\ \text{nm}$ respectivement (voir tableau figure 2.7). Il sera donc possible de caractériser les émetteurs blancs aux différentes échelle de la structure.

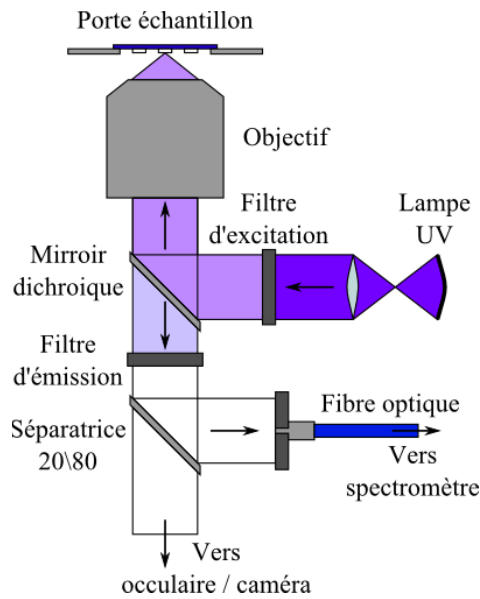


FIGURE 3.8 – Schéma du banc de micro-spectroscopie localisée en fluorescence.

3.3.2 Étude préliminaire des propriétés optiques des nanoparticules de polystyrène

Afin de déterminer le ratio de particules fluorescentes bleues, vertes et rouges le plus adapté à l'émission d'un spectre blanc nous avons réalisé une étude spectrale et chromatique sur des gouttes de suspensions colloïdales contenant un mélange de une, deux ou trois couleurs.

3.3.2.1 Étude de gouttes monochromatiques

Nous nous sommes intéressés dans un premier temps à l'étude de gouttes monochromatiques. Pour cela une goutte de $1\ \mu\text{L}$ de concentration $1,8 \cdot 10^{13}$ part/mL est prélevée de la solution mère de nanoparticules et est déposée sur une lamelle de verre. Après évaporation totale de la suspension colloïdale, la lamelle de verre est placée sur le porte échantillon du microscope optique. La goutte est ensuite éclairée avec la lampe UV et le spectre de fluorescence est collecté à l'aide du spectromètre. La mesure est réalisée sur la périphérie de la goutte, là où les particules se sont principalement déposées, pour permettre d'obtenir un

maximum de signal de fluorescence. L'opération est réalisée séparément pour les trois couleurs de particules, et dans les mêmes conditions (puissance d'éclairage, temps d'intégration) afin de comparer les résultats obtenus.

➤ Spectres de fluorescence des nanoparticules de polystyrène

Les spectres de fluorescence obtenus pour les trois couleurs de nanoparticules sont présentés sur la figure 3.9. On constate une **forte différence au niveau de l'intensité de fluorescence** surtout entre celles des particules bleues et celles des deux autres couleurs. En mesurant l'intensité maximale de chaque spectre on peut calculer le rapport entre les différentes intensités. Pour les particules **bleues** l'intensité a été mesurée à $\lambda_B = 446 \text{ nm}$, pour les **vertes** à $\lambda_G = 509 \text{ nm}$ et pour les particules **rouges** à $\lambda_R = 614 \text{ nm}$, soit les **longueurs d'onde principales de fluorescence** de ces différentes particules. Le **rapport d'intensité** calculé entre le spectre bleu et le spectre vert est de $I_B/I_G = 12,8$ et celui entre le spectre bleu et le spectre rouge est de $I_B/I_R = 12,0$. Ces valeurs nous seront utiles par la suite lorsque l'on étudiera des mélanges dichromatiques, afin de connaître l'efficacité de l'excitation induite entre les différentes particules.

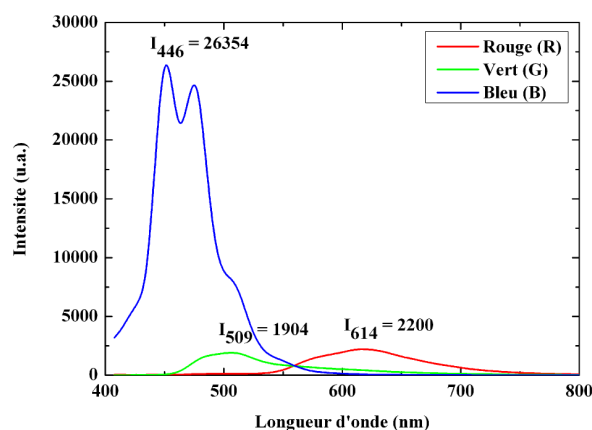


FIGURE 3.9 – Spectres de fluorescence de nanoparticules de polystyrène bleues, vertes et rouges réalisés sur des gouttes de suspension colloïdale après séchage.

Les spectres des trois couleurs varient également au niveau de leur largeur à mi-hauteur (FWHM pour Full Width at Half Maximum). Les valeurs mesurées sont $\text{FWHM}_B = 51 \text{ nm}$ pour le pic **bleu**, $\text{FWHM}_G = 73 \text{ nm}$ pour le **vert** et $\text{FWHM}_R = 109 \text{ nm}$ pour le pic **rouge**. On peut en conclure que **plus la longueur d'onde du pic est élevée et plus le pic en question est large**. Les particules rouges couvrent une **gamme spectrale deux fois plus large que celle des particules bleues**. Nous verrons par la suite que cela aura un effet sur la couleur perçue.

➤ Diagramme de chromaticité pour des gouttes monochromatiques

Pour caractériser une couleur d'un point de vue physiologique il est nécessaire d'utiliser un **diagramme de chromaticité**. Ce diagramme a été introduit par la Commission Internationale de l'Éclairage (CIE) de façon à définir la **totalité des couleurs perceptibles par l'oeil humain**. Parmi les différents diagrammes existants nous utiliserons un **diagramme**

CIE 1931 xyY dans lequel chaque couleur est représentée par ses **coordonnées** (x ; y). Ces coordonnées sont calculées en normalisant un spectre lumineux par la réponse optique des trois types de photorécepteurs de l'oeil humain, à savoir les cônes bleus, verts et rouges de la rétine. En pratique, les coordonnées que nous allons mesurer sont obtenues grâce au logiciel *SpectraSuite* (*OceanOptics*) lors de l'étape de micro-spectroscopie localisée.

Le diagramme de chromaticité est représenté sur la figure 3.10. Le bord extérieur du diagramme est appelé le **"spectral locus"**, il représente les **couleurs monochromatiques pures** (saturées au maximum) mesurées en nanomètre et s'étend du violet (380 nm) au rouge (700 nm). La ligne qui relie ces deux longueurs d'ondes extrêmes est appelée la **"ligne des pourpres"** elle représente également des couleurs saturées au maximum mais obtenues uniquement à partir d'un **mélange de violet et de rouge**. L'ensemble des couleurs visibles est donc contenu entre ces deux éléments. Néanmoins dans un cas concret il est rarement possible d'avoir accès à toutes ces couleurs, c'est le cas par exemple d'un écran d'ordinateur composé de pixels RGB. Pour des raisons de commodité on définit alors un **sous-ensemble de couleurs**, le **"gamut"**. Cet ensemble de forme triangulaire est **défini par les trois couleurs primaires** utilisées par le matériel que l'on veut caractériser. La ligne droite qui relie deux couleurs correspond à un mélange binaire de ces deux couleurs dans différentes proportions. L'intérieur du gamut est quant à lui obtenu en mélangeant l'ensemble des trois couleurs primaires. Enfin, la couleur la moins saturée, correspondant au **blanc pur**, a pour **coordonnées** (x ; y) = (0,33 ; 0,33).

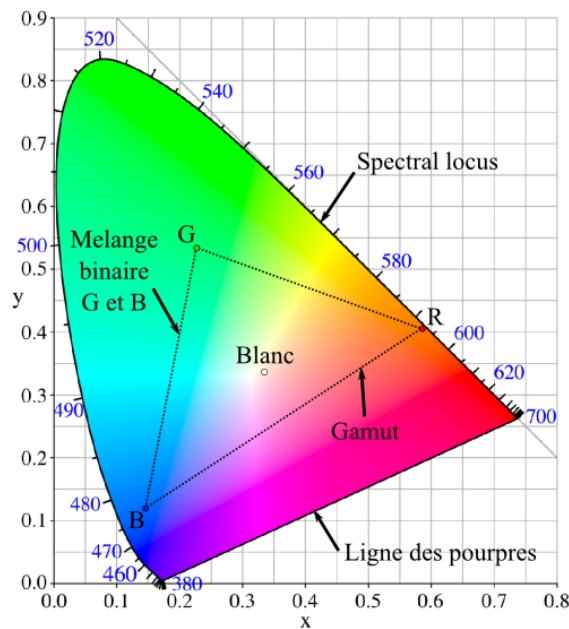


FIGURE 3.10 – Diagramme de chromaticité CIE (1931) montrant les coordonnées (x ; y) des trois couleurs primaires (RGB) utilisées pour la fabrication des émetteurs blancs.

Dans notre cas les trois couleurs primaires correspondent à la fluorescence de nos différentes particules de polystyrène. Elles sont symbolisées par les lettres R, G et B sur le diagramme de la figure 3.10. Il est important de connaître les coordonnées chromatiques de

ces trois couleurs afin de délimiter l'ensemble des couleurs auxquelles nous aurons accès en les mélangeant. Les coordonnées mesurées pour la fluorescence **bleue** sont $(x; y) = (0,14; 0,11)$, celles pour les particules **vertes** sont $(x; y) = (0,22; 0,53)$ et celles obtenues avec les particules **rouges** sont $(x; y) = (0,58; 0,40)$. Ces coordonnées sont reportées sur le diagramme de chromaticité, et en reliant ces points par des lignes droites on peut avoir une idée du gamut de notre système. On peut alors constater que le **point blanc** semble accessible avec les trois couleurs primaires utilisées.

3.3.2.2 Étude de gouttes dichromatiques

Après avoir étudié les **couleurs** individuellement nous les avons **mélangées deux à deux dans différentes concentrations** afin d'étudier l'évolution de la réponse spectrale et de la couleur. Les ratios volumiques de particules préparés sont résumés dans le tableau 3.2. La concentration des solutions mères de colloïdes étant la même pour les trois couleurs, les ratios définis peuvent être interprétés en terme de nombre de particules. Pour chacun de ces mélanges le spectre de fluorescence et les coordonnées chromatiques ont été mesurés.

A	B	A (%)	B (%)
10	0	100	0
10	1	90,9	9,1
10	2	83,3	16,7
10	3	76,9	23,1
10	4	71,4	28,6
10	5	66,7	33,3
10	6	62,5	37,5
10	7	58,8	41,2
10	8	55,6	44,4
10	9	52,6	47,4
10	10	50	50

TABLE 3.2 – Tableau explicatif de la réalisation des mélanges dichromatiques en terme de ratio volumique et de pourcentage équivalent, pour deux substances arbitraires A et B.

➤ Spectres de fluorescence pour des mélanges dichromatiques

Pour chaque série de mélanges binaires nous avons mesuré les spectres de fluorescence et nous les avons reportés sur un même graphique. Il est alors possible de suivre l'**évolution de la fluorescence d'un point de vue spectral** lorsque l'on passe du bleu au vert, du bleu au rouge et du vert au rouge. Ces résultats sont regroupés sur la figure 3.11(a), (c) et (e).

Pour mieux identifier le **comportement de l'intensité de fluorescence vis-à-vis du pourcentage de présence d'une couleur** dans un mélange binaire nous avons également calculé les rapports d'intensité I_B/I_G , I_G/I_R et I_B/I_R entre les pics de fluorescence principaux pour chaque mélange. Ces données sont reportées sur les figures 3.11(b), (d) et (f). Les ajustement réalisés sur ces courbes révèlent un **comportement exponentiel pour les trois mélanges**.

Si l'on s'intéresse aux valeurs calculées pour les mélanges de ratio 1 :1 on peut s'apercevoir que les **valeurs expérimentales** sont toutes **inférieures aux valeurs** auxquelles on

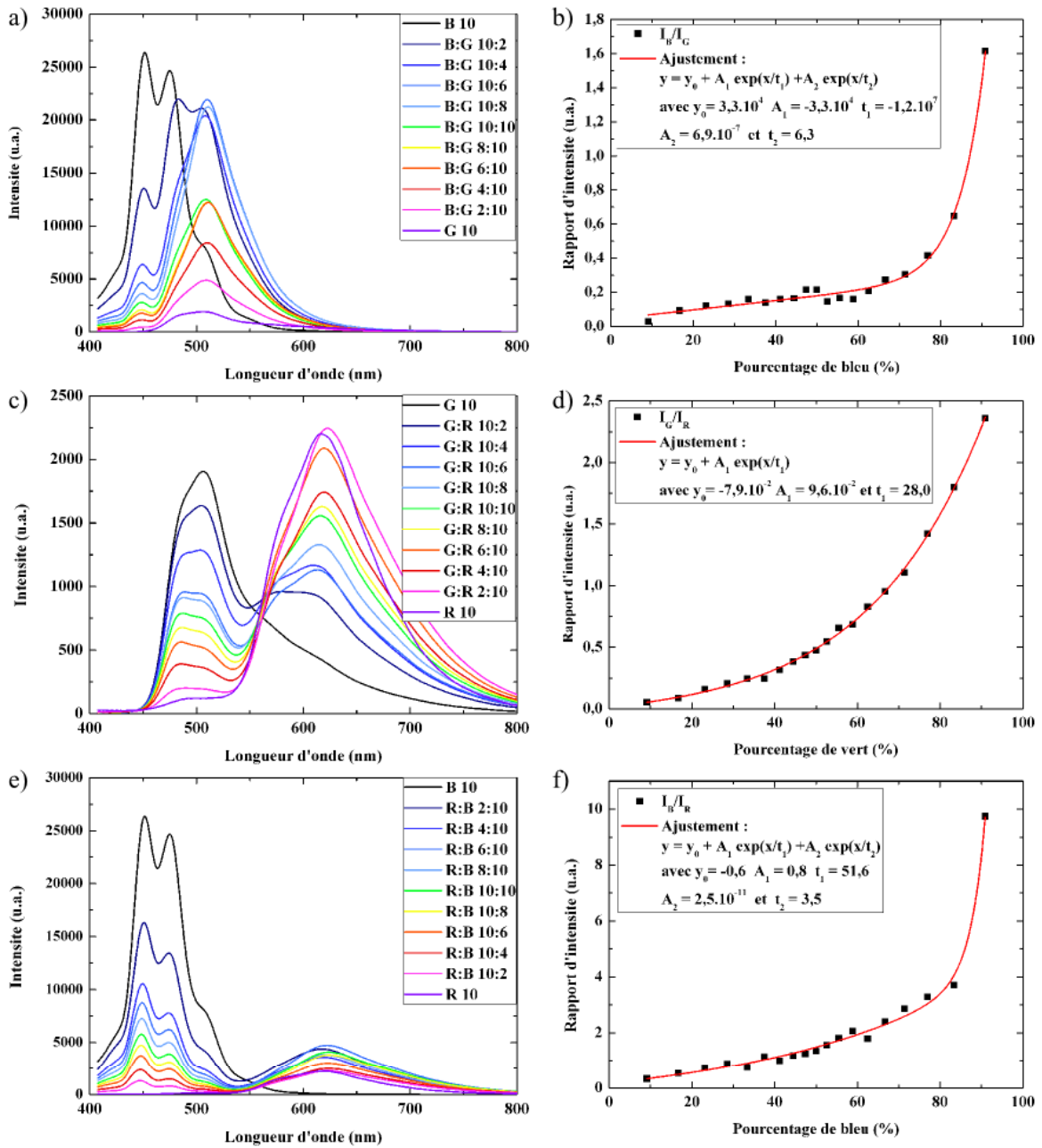


FIGURE 3.11 – Résumé des résultats obtenus pour l'étude spectrale de mélanges dichromatiques B :G, G :R et B :R. (a), (c) et (e) Spectres de fluorescences des différents mélanges étudiés. (b), (d) et (f) Évolution du rapport d'intensité entre les pics de fluorescence des deux couleurs en fonction du pourcentage de particules d'une des deux couleurs utilisées dans le mélange.

pourrait s'attendre dans une situation où il n'y aurait pas d'interaction entre les différentes couleurs. En effet si les particules n'interagissaient pas entre elles, on devrait retrouver le même rapport d'intensité entre deux couleurs prises séparément (valeurs mesurées pour les mélanges monochromatiques) et deux couleurs mélangées dans des proportions égales [Ku 2013]. En plus du ratio 1 :1 nous avons également effectué la comparaison pour

tous les mélanges. Les courbes de la figure 3.12 montrent que les **valeurs expérimentales** sont **systématiquement inférieures** aux **valeurs calculées**. Il y a donc bien **interaction** entre les différentes couleurs par le biais d'un **transfert d'énergie** entre les **différents fluorophores mis en jeu**. On peut constater que la différence de rapport d'intensité est très prononcée pour les mélanges contenant du bleu (jusqu'à un facteur 123 pour le mélange B :G 10 :7) alors qu'elle est beaucoup plus faible pour les mélanges G :R (facteur maximum de 3,6 pour le mélange G :R 10 :1). Il semble donc que le **transfert d'énergie** soit très efficace lorsque les **particules bleues** sont impliquées dans le mélanges.

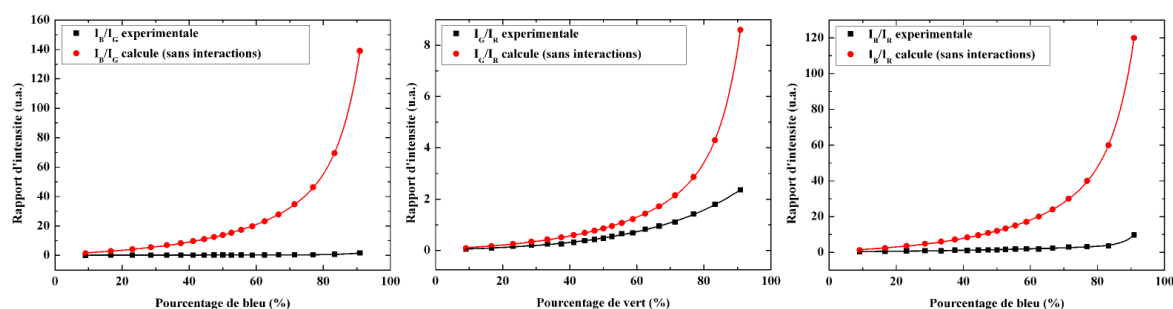


FIGURE 3.12 – Comparaison entre les rapports d'intensité mesurées expérimentalement (courbes noires) et les valeurs calculées dans le cas de couleurs n'interagissant pas entre elles (courbes rouges). Données pour des mélanges B :G, G :R et B :R de gauche à droite.

Pour tenter d'expliquer la différence entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées nous avons essayé d'identifier l'origine de ce transfert d'énergie entre les différents fluorophores. Dans le cas présent on peut distinguer deux types de transfert d'énergie, le transfert radiatif et le transfert non-radiatif. Le premier nécessite l'émission d'un photon mais aucune interaction entre les molécules mises en jeu, c'est l'inverse pour le second. De plus pour ces deux situations il est primordial que le spectre d'émission du "donneur" (c'est-à-dire le fluorophore de plus basse longueur d'onde) recouvre partiellement celui d'absorption de l'"accepteur" (c'est-à-dire le fluorophore de plus haute longueur d'onde) [Valeur 2004]. Nous avons vu en introduction de ce chapitre que les fluorophores utilisés dans cette étude possèdent cette particularité. Il est donc possible d'envisager les deux types de transfert.

Transfert d'énergie non-radiatif

Le transfert d'énergie non-radiatif peut avoir pour origine différents mécanismes d'interaction, que ce soit des **interactions coulombiennes** ou bien des **recouvrements d'orbitales**. Concernant les interactions coulombiennes elles peuvent avoir lieu à **courte distance** par **interaction dipôle-dipôle**, ou à **longue distance** par **interaction multipolaire**. Le premier mécanisme est appelé **transfert d'énergie par résonance Förster** ou **FRET** (pour Förster Resonance Energy Transfer). Concernant les interactions par recouvrement d'orbitales (également appelé **mécanisme de Dexter**) elles n'ont lieu qu'à **très petite distance** [Valeur 2004]. Connaissant la configuration de notre problème (fluorophores encapsulés dans une matrice) il semble que **seul le FRET puisse être présent dans notre système**.

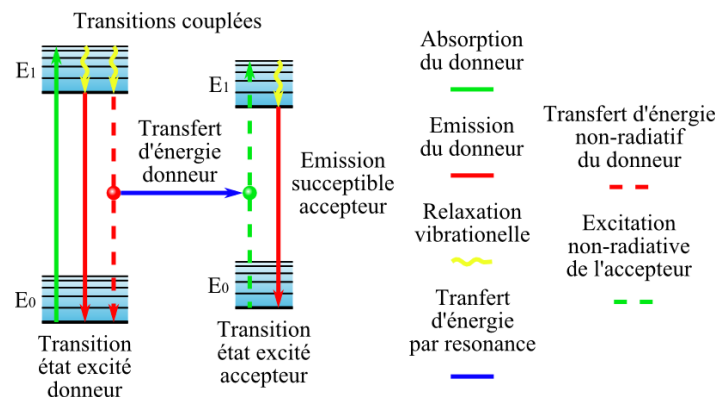


FIGURE 3.13 – Diagramme de Jablonski représentant les transitions entre les différents états électroniques dans le cas d'un transfert d'énergie par résonance Förster entre un fluorophore donneur et un fluorophore accepteur.

Le mécanisme du FRET est résumé sur le diagramme de Jablonski [Jablonski 1933] de la figure 3.13. Ce diagramme présente de façon schématique les transitions électroniques couplées entre les différents niveaux d'énergie d'un fluorophore donneur et d'un fluorophore accepteur. On peut voir que lorsque le **donneur** est dans son **état excité**, deux possibilités s'offrent à lui. Il peut **retourner à son état fondamental en émettant un photon**, c'est la **fluorescence**. S'il est en présence d'un fluorophore adapté, il peut également lui **transférer directement son énergie sans émettre de photon**. Le fluorophore accepteur passe alors de son état fondamental à un état excité puis se désexcite en émettant un photon. Certaines conditions doivent être satisfaites pour que le FRET ait lieu. En plus du **recouvrement entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur**, ces deux fluorophores doivent être à une **distance** l'un de l'autre **comprise entre 1 et 10 nm**.

L'efficacité du transfert d'énergie peut être calculé à l'aide de données intrinsèques aux fluorophores. Ces paramètres sont, entre autres, le rendement quantique du donneur et le coefficient d'extinction molaire de l'accepteur. Ne connaissant pas la nature des fluorophores utilisés par le fabricant des nanoparticules il devient très difficile de calculer l'efficacité du transfert d'énergie. Toutefois il est possible d'estimer le pourcentage de fluorophores qui peuvent intervenir dans le FRET en utilisant le modèle de *Valanne & al.* basé sur des considérations géométriques [Valanne 2009].

La figure 3.14 présente une situation dans laquelle une particule contenant des donneurs (ex : une particule fluorescente bleue) est en contact avec une particule contenant des accepteurs (ex : une particule fluorescente rouge). Cette situation peut être considérée comme **relativement représentative de notre système**. En effet après évaporation des gouttes de mélange les particules s'organisent naturellement en **réseau cubique à faces centrées**. Sachant que seuls les donneurs présents à moins de 10 nm des accepteurs peuvent intervenir dans le FRET, et en estimant que les fluorophores sont répartis de façon homogène dans les particules, on peut alors délimiter une zone qui comprend l'ensemble des fluorophores de la particule pouvant participer au FRET (zones pointillées sur les particules figure 3.14). Dans le cas de deux particules en contact cette zone est réduite à un petit volume proche de la zone

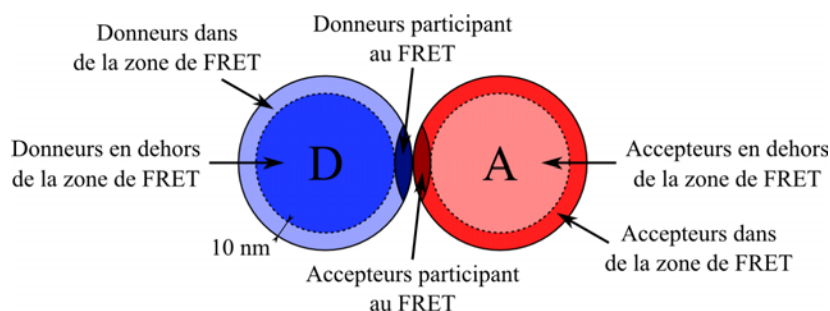


FIGURE 3.14 – Schéma de la configuration utilisée pour le calcul du pourcentage de fluorophores impliqués dans le FRET.

de contact (zone foncée sur les particules). En calculant ce volume il est **possible d'estimer le pourcentage de fluorophores pouvant être impliqués dans le FRET.**

Le volume possédant une forme de double dôme, il est possible de calculer son volume V_{FRET} à partir de la formule suivante :

$$V_{FRET} = 2 \times V_{d\acute{o}me} = 2 \times \frac{\pi h^2(3r - h)}{3} \quad (3.1)$$

avec h la hauteur du dôme (égale à 5 nm) et r le rayon des particules (égale à 50 nm). Le volume calculé est égal à $V_{FRET} = 7592 \text{ nm}^3$. Si l'on compare ce volume à celui d'une particule on constate que, au plus, **1,4% du volume de la sphère, et donc des fluorophores, peuvent participer au FRET.** Néanmoins dans le cas de nos structures cristallines **chaque particule possède 12 voisins directs.** Si l'on se place dans un **cas où une particule bleue est entourée de 12 particules rouges** (statistiquement plausible avec un **mélange B :R 1 :10**) on peut voir que le **nombre de fluorophores possiblement impliqués dans le FRET atteint 17,4%** du nombre total de fluorophores présent dans une particule.

On peut donc voir que même s'il est difficile de quantifier la part du **FRET** dans le transfert d'énergie entre les différentes particules présentes dans notre système, on peut néanmoins estimer qu'il **occupe une part non négligeable.**

Transfert d'énergie radiatif et effets associés

Nous venons de voir que un pourcentage non-négligeable des fluorophores contenus dans les nanoparticules pouvaient potentiellement participer au FRET. Toutefois, tous ces fluorophores ne vont pas systématiquement transférer leur énergie de cette manière, cela va dépendre, entre autre, de l'efficacité du transfert. De plus les fluorophores contenus dans le coeur des particules étant trop loin ils ne pourront pas participer au FRET. Ainsi **tous les fluorophores qui n'interviennent pas dans le transfert non-radiatif vont transférer leur énergie en émettant un photon.** Puisque les spectres d'absorption et d'émission des différents fluorophores utilisés se recouvrent partiellement, on peut considérer que chaque photon va pouvoir participer à un mécanisme de **transfert radiatif.** Les nanoparticules vont agir comme des **"nano-sources" au coeur du réseau de colloïdes.** On peut alors se demander si la structure définie par les nanoparticules peut avoir un effet sur le spectre de fluorescence observé.

En effet, nous avons montré que les nanoparticules de forme sphérique avaient tendance à s'organiser naturellement en **réseaux cubiques à faces centrées**. De telles **structures diélectriques périodiques** peuvent présenter des effets de **diffraction de Bragg** caractéristiques des **cristaux photoniques** [Yablonovitch 1987, John 1987]. De nombreux travaux ont montré que la fabrication de ces structures à l'aide de **nanoparticules fluorescentes** permettait d'obtenir des phénomènes d'**inhibition de l'émission spontanée** [Martorell 1990, Megens 1999]. À titre d'exemple, *Nair & al.* ainsi que *Yadav & al.* ont récemment fabriqué des cristaux photoniques 3D à base de nanoparticules de polystyrène fluorescentes de 302 nm et de 246 et 280 nm, respectivement. Ils ont montré que dans de telles structures le pic de réflexion de Bragg pouvait interagir avec le spectre de fluorescence des nanoparticules. Ainsi en faisant varier l'angle de collection du signal de fluorescence, il est **possible de générer une lacune dans le spectre d'émission des fluorophores** aux longueurs d'onde où celui-ci se superpose avec le pic de Bragg. Les photons émis à cette longueur d'onde sont alors piégés dans le cristal et ne peuvent pas émerger à cet angle donné [Nair 2007, Yadav 2013].

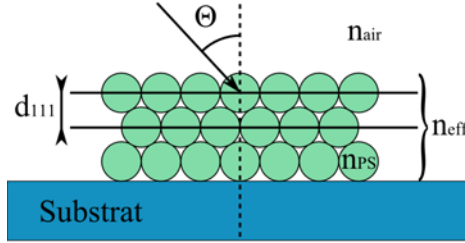


FIGURE 3.15 – Schéma de principe utilisé pour le calcul du pic de réflexion de Bragg.

Nous avons donc cherché à savoir si les réseaux formés par les nanoparticules de polystyrène de 100 nm pouvaient supporter de tels phénomènes. Pour cela il est possible de calculer la longueur d'onde du pic de Bragg de nos structures à partir de la loi de Bragg, qui au premier ordre prend la forme [Luck 1963, Lopez 1997] :

$$\lambda_{Bragg} = 2 \times d_{111} \times \sqrt{n_{eff}^2 - \sin^2 \theta} \quad (3.2)$$

où λ_{Bragg} est la longueur d'onde au maximum du pic de réflexion, d_{111} est la distance entre deux plans (111) successifs du réseau formé par les particules, θ est l'angle d'incidence, et n_{eff} est l'indice de réfraction effectif de la structure cristalline et peut être exprimé par :

$$n_{eff}^2 = (1 - f) \times n_{air}^2 + f \times n_{PS}^2 \quad (3.3)$$

où n_{air} et n_{PS} représentent respectivement l'indice de réfraction de l'air et du polystyrène, f correspond à la compacité du réseau formé par les nanoparticules (figure 3.15). Rappelons que dans notre cas la compacité a été assimilée à celle d'un réseau cubique à faces centrées, soit $f = 0,74$. Dans le cas d'un réseau cubique à faces centrées le paramètre d_{111} est égal à $(2/3)^{0,5} \times D$, D étant le diamètre des sphères. De plus si l'on se place à incidence normale ($\theta = 0$ et donc $\sin \theta = 0$) la formule de Bragg devient :

$$\lambda_{Bragg} = 2 \times \sqrt{\frac{2}{3}} \times D \times n_{eff} \quad (3.4)$$

À partir de cette expression on peut calculer la longueur d'onde du pic de Bragg généré par nos structures colloïdales à base de particules de 100 nm de diamètre. La valeur calculée donne un pic de réflexion à $\lambda_{\text{Bragg}} = 238,4 \text{ nm}$. Ce pic se situe dans l'UV moyen et ne peut par conséquent interagir avec aucun des fluorophores utilisés dans cette étude.

Les rapports d'intensité mesurés pour les mélanges dichromatiques semblent donc avoir pour origine à la fois des phénomènes de **transfert radiatif**, liés au simple fait que les **spectres d'absorption et d'émission des différents fluorophores se recoupent**, mais également des phénomènes de **transfert non-radiatif de type Förster**, liées à la **proximité des nanoparticules dans les réseaux formés**. En revanche la structure cristalline générée après évaporation des nanoparticules ne peut a priori pas avoir de conséquence sur les spectres obtenus.

À partir des relations déterminées expérimentalement on peut alors prédire le rapport d'intensité entre deux couleurs quelque soit leur concentration respective.

➤ Diagramme de chromaticité pour des gouttes dichromatiques

Pour chacun des mélanges réalisés nous avons également mesuré les coordonnées chromatiques. Le diagramme de la figure 3.16 présente l'ensemble des résultats obtenus. On peut constater que les points reportés sur le diagramme forment un triangle dont les sommets correspondent aux coordonnées des trois couleurs primaires utilisées. Ces résultats sont en **parfait accord** avec un des **principes théoriques du diagramme de chromaticité**, à savoir que la ligne droite qui relie deux couleurs primaires correspond au mélange de ces deux couleurs dans différentes proportions. Le sous-ensemble défini par ces points correspond au **gamut expérimental** de notre système tricolore, et définit donc la palette de couleurs à laquelle nous aurons accès par la suite.

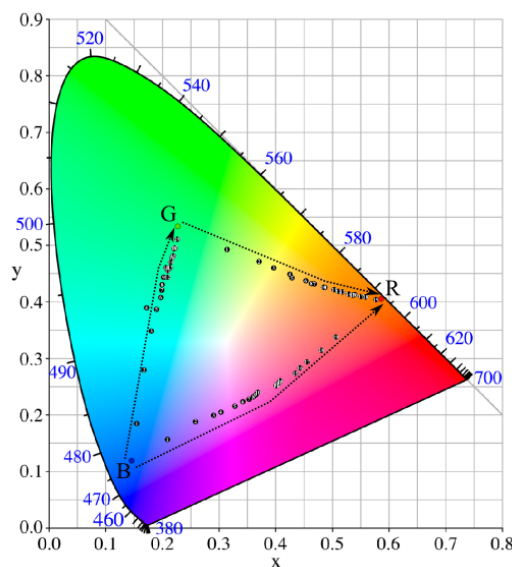


FIGURE 3.16 – Diagramme de chromaticité CIE (1931) montrant les coordonnées (x ; y) pour des mélanges binaires entre les trois couleurs primaires RGB.

Les coordonnées $(x; y)$ de chaque mélange ont été tracées en fonction du pourcentage d'une des deux couleurs considérées 3.17. Dans les deux types de **mélanges contenant du vert**, les **coordonnées x et y évoluent de façon exponentielle avec le pourcentage en couleur**. Les coordonnées des **mélanges B :R** obéissent quant à elles à une **loi polynomiale du troisième degré**. Grâce à ces courbes on peut prévoir de façon précise quelle sera la couleur physiologique résultant d'un mélange binaire des particules bleues, vertes et rouges.

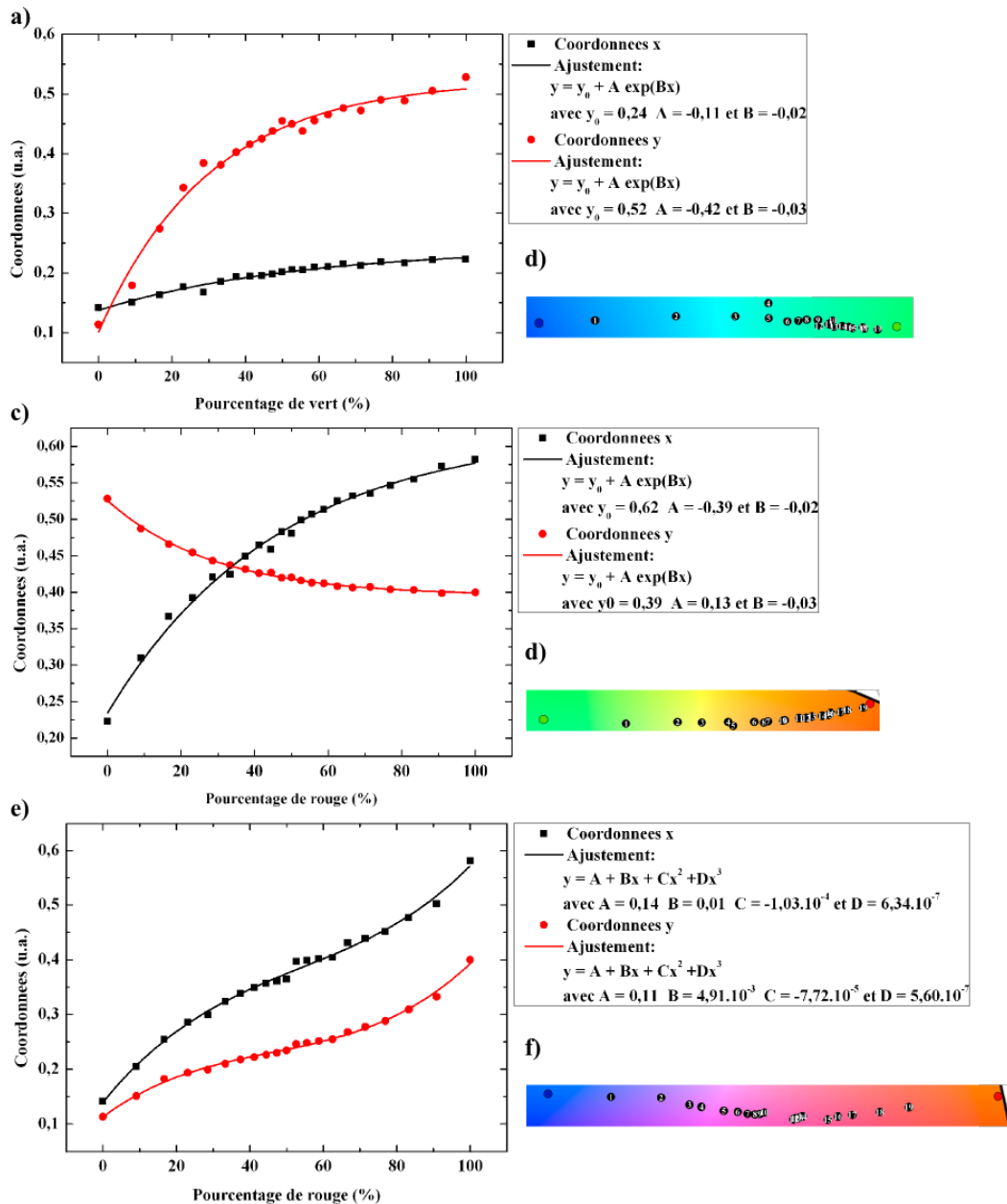


FIGURE 3.17 – Évolution des coordonnées $(x; y)$ en fonction du pourcentage de couleur utilisé pour les trois mélanges binaires étudiés, B :G (a), G :R (c) et B :R (e). (b), (d) et (f) Zoom sur la zone d'intérêt du diagramme de chromaticité.

3.3.2.3 Étude de gouttes trichromatiques

Finalement nous avons réalisé des mélanges trichromatiques de nos particules fluorescentes. Pour cela le ratio volumique d'une des couleurs est fixé à 10, cette couleur sera appelée la couleur dominante. Le ratio volumique de la seconde couleur est quant à lui fixé à 2. Puis on ajoute petit à petit une certaine quantité de la troisième couleur jusqu'à un ratio volumique de 10. On répète alors l'opération en augmentant le ratio de la seconde couleur jusqu'à obtenir un mélange de ratio R :G :B égale à 10 :10 :10 (tableau 3.3). Par permutation circulaire on réalise les mêmes mélanges en changeant la couleur dominante. On obtient alors 61 combinaisons trichromatiques différentes.

A	B	C	A (%)	B (%)	C (%)
10	2	2	71,4	14,3	14,3
10	4	2	62,5	25,0	12,5
10	6	2	55,6	33,3	11,1
10	8	2	50,0	40,0	10,0
10	10	2	45,4	45,4	9,1
10	2	4	62,5	12,5	25,0
10	4	4	55,6	22,2	22,2
10	6	4	50,0	30,0	20,0
10	8	4	45,4	36,4	18,2
10	10	4	41,7	41,7	16,7
10	2	6	55,6	11,1	33,3
10	4	6	50,0	20,0	30,0
10	6	6	45,4	27,3	27,3
10	8	6	41,7	33,3	35
10	10	6	38,5	38,5	23,0
10	2	8	50,0	10,0	40,0
10	4	8	45,4	18,2	36,4
10	6	8	41,7	25,0	33,3
10	8	8	38,5	30,8	30,8
10	10	8	35,7	35,7	28,6
10	2	10	45,4	9,1	45,4
10	4	10	41,7	16,7	41,7
10	6	10	38,5	23,0	38,5
10	8	10	35,7	28,6	35,7
10	10	10	33,3	33,3	33,3

TABLE 3.3 – Tableau explicatif de la réalisation des mélanges trichromatiques en terme de ratio volumique et de pourcentage équivalent, pour trois substances arbitraires A, B et C.

➤ Spectres de fluorescence pour des mélanges trichromatiques

Nous avons vu que pour des mélanges dichromatiques la forme du spectre était gouvernée entre autre par des phénomènes d'absorption/excitation entre les différentes particules présentes dans la goutte. Dans le cas de mélanges trichromatiques ces phénomènes sont bien entendu présents en grands nombres et complexifient fortement le problème. En effet chaque couple de couleur obéit à cette loi d'absorption/excitation. Il devient alors très compliqué de

comprendre l'évolution spectrale et par conséquent de prédire l'intensité des différents pics de fluorescence. C'est la raison pour laquelle nous ne nous sommes pas concentrés sur l'aspect spectral des mélanges trichromatiques.

Néanmoins la figure 3.18 présentes, à titre d'exemple, quelques résultats obtenus avec un mélange dont la couleur dominante est le bleu. Dans un premier temps le ratio de rouge est maintenu fixe tandis que le ratio de vert est augmenté progressivement jusqu'à 10. Le ratio de rouge est à son tour ajouté petit à petit jusqu'à 10. On peut constater que les pics verts et bleus évoluent fortement durant l'ajout de couleur alors que le pic rouge oscille autour de sa valeur initiale. On peut également remarquer que pour un mélange R :G :B à quantité égale (10 :10 :10), le rouge semble prédominer légèrement par rapport aux deux autres couleurs.

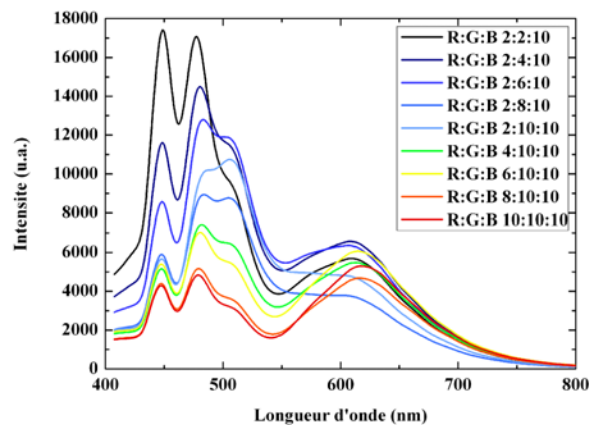


FIGURE 3.18 – Spectres de fluorescence de mélanges trichromatiques de couleur dominante bleue, dans lesquels du vert puis du rouge sont ajoutées progressivement.

➤ Diagramme de chromaticité pour des gouttes trichromatiques

Les coordonnées (x; y) des 61 mélanges ont été mesurées et reportées sur le diagramme de chromaticité de la figure 3.19. Dans un premier temps on remarque que **l'ensemble des points sont contenus dans le gamut** que nous avons défini à l'aide des mélanges dichromatiques. De plus, tous ces points sont regroupés dans une **zone restreinte, proche du sommet rouge du gamut**. Il semble donc que, quelque soit la quantité de **rouge** utilisée, ce dernier a une **très forte influence sur la couleur perçue**. Cet effet avait été envisagé lorsque nous avons mesuré la largeur à mi-hauteur des différents pics de fluorescence. En effet le rouge a une largeur 2 fois plus grande que celle du bleu et 1,5 fois plus importante que celle du vert. Sa présence a donc une forte influence sur la couleur physiologique du mélange.

Afin de faciliter la lecture du diagramme de chromaticité nous avons opté pour l'utilisation de la nomenclature suivante :

- La couleur du point défini la couleur dominante du mélange ;
- La couleur du chiffre à l'intérieur du point défini le ratio de la seconde couleur. Plus on s'approche du blanc et plus le ratio augmente ;
- Le chiffre défini quant à lui le ratio de la troisième couleur. Plus ce chiffre augmente et plus la couleur est présente en grande quantité.

On peut alors constater que **3 zones apparaissent distinctement sur le diagramme**. Les points de même couleur dominante sont tous regroupés dans la même zone.

L'ensemble des points bleus, donc de couleur dominante bleue, sont orientés vers le sommet bleu du gamut, et vice-versa pour les ensembles de points verts et rouges. Le point de rencontre entre ces 3 zones est le point de coordonnées $(x; y) = (0,41; 0,32)$ et correspond au mélange R :G :B 10 :10 :10.

L'organisation des points à l'intérieur de chaque sous-ensemble obéit également à une certaine logique. Pour tenter de comprendre cette dernière nous avons ajouté, en plus des points, un système de flèches. Chaque flèche en pointillés possède la même couleur que la série de chiffre qu'elle caractérise. De plus les flèches sont orientées dans le sens croissant des chiffres de la série. Ainsi, si l'on part par exemple d'un mélange R :G :B 2 :10 :2 et que l'on ajoute progressivement du rouge (points verts avec chiffres noirs), on peut voir que la flèche est orientée du vert vers le rouge. Si l'on répète l'opération en ajoutant un peu de bleu à cette série (points verts avec chiffres gris foncés), la flèche garde la même orientation mais est légèrement décalée vers le bleu, et ainsi de suite. Cette logique est la même pour l'ensemble des points.

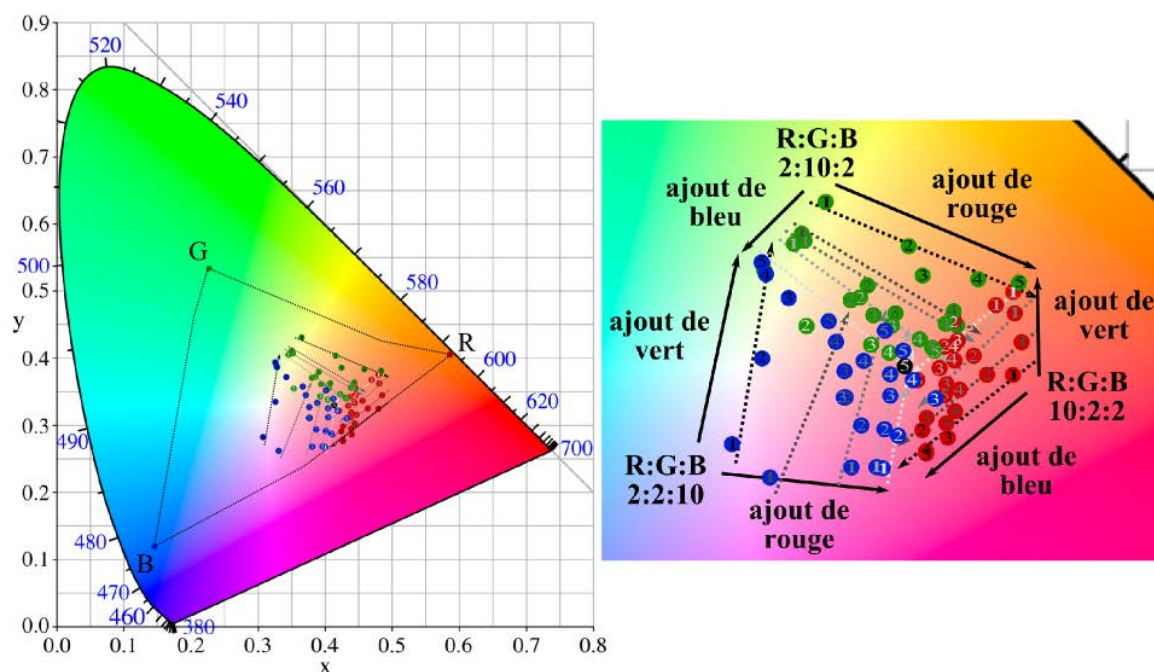


FIGURE 3.19 – Diagramme de chromaticité CIE (1931) montrant les coordonnées $(x; y)$ pour des mélanges trinaires entre les trois couleurs primaires RGB.

Les coordonnées des différents mélanges ont été tracées en fonction du ratio de couleur utilisé (figure 3.20). Pour chaque sous-ensemble de même couleur dominante, les coordonnées $(x; y)$ sont tracées en fonction du ratio de la seconde couleur, tandis que l'effet de la troisième couleur est représenté par les symboles utilisés. À première vue, **les courbes contenues dans un même graphique possèdent toutes le même comportement**, confirmant une certaine logique dans l'évolution des coordonnées. Si l'on prend comme exemple les courbes de la figure 3.20(b), ayant pour couleur dominante le vert. On peut voir que quelque soit la quantité de bleu utilisée, la valeur de x augmente avec l'ajout de rouge et celle de y di-

minue. Ce comportement est caractéristique d'un rapprochement vers le sommet rouge du gamut. Si l'on s'intéresse maintenant à l'organisation des courbes entre elles, on peut voir que l'ajout de bleu provoque un décalage vers les faibles valeurs de x et de y . Ce comportement révèle quant à lui un décalage des points vers le sommet bleu du gamut. **On retrouve donc bien le comportement observé sur le diagramme de chromaticité de la figure 3.19.**

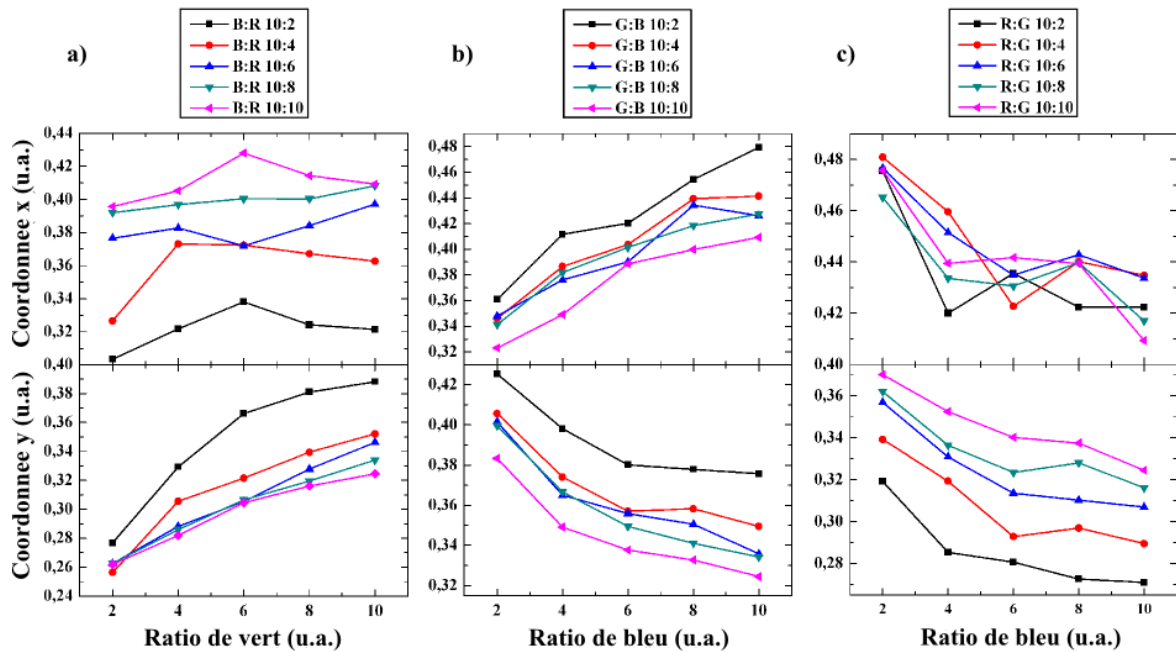


FIGURE 3.20 – Évolution des coordonnées (x ; y) en fonction du ratio de couleur utilisé pour des mélanges trichromatiques de couleur dominante bleue (a), verte (b) et rouge (c). Les coordonnées sont tracées en fonction du ratio de la seconde couleur du mélange. Les symboles et les couleurs utilisées pour les courbes représentent l'évolution de la troisième couleur.

Parmi les mélanges que nous avons réalisés, l'un d'entre eux possède des **coordonnées très proches de celles du blanc pur**. En effet le point bleu numéroté avec un 2 noir, correspondant à une **mélange R :G :B de 2 :4 :10**, a pour **coordonnées (x ; y) = (0,32; 0,33)**. Ce point nous servira donc de point de repère pour comparer les résultats obtenus avec les sources locales.

Résumé de la partie 3.3.2

Des études préliminaires ont été réalisées sur des gouttes de suspensions colloïdales évaporées sur des lamelles de verre. Ces expériences ont été effectuées afin d'appréhender les mécanismes d'émission de la fluorescence en présence de plusieurs fluorophores.

➤ Gouttes monochromatiques

Les trois fluorophores utilisés dans ce chapitre ont été étudiés séparément dans un premier temps. Les mesures des spectres de fluorescence des particules bleues, vertes et rouges ont montré que chaque spectre était caractérisé par plusieurs pics d'émission, dont un pic principal. Le pic principal a alors été mesuré à 446, 509 et 614 nm pour les particules bleues,

vertes et rouges respectivement. La comparaison entre l'intensité de ces pics a montré que le spectre de fluorescence des particules bleues était environ 12 fois plus intense que celui des autres particules. Les mesures des largeurs à mi-hauteur de ces pics ont quant à elles révélé que l'émission rouge était celle qui couvrait la plus grande gamme spectrale.

Après avoir défini les propriétés d'un diagramme de chromaticité, les coordonnées chromatiques des trois couleurs ont été mesurées afin d'estimer l'étendue de la palette de couleurs accessibles. Ces valeurs ont été mesurées à $(x; y) = (0,14; 0,11)$ pour la fluorescence bleue, $(x; y) = (0,22; 0,53)$ pour la fluorescence verte, et enfin $(x; y) = (0,58; 0,40)$ pour la fluorescence rouge. Ces résultats ont montré qu'il semblait alors possible d'atteindre le blanc pur.

➤ Gouttes dichromatiques

Des solutions dichromatiques ont ensuite été préparées en mélangeant les trois couleurs deux à deux dans différents ratio volumiques. Pour chaque mélange le rapport d'intensité entre les deux pics principaux de fluorescence a été calculé. Les résultats ont révélé un comportement exponentiel vis à vis du ratio de couleur présent dans le mélange. Ce comportement exponentiel a alors été attribué au transfert d'énergie entre les différents fluorophores. La nature radiative de ce transfert a été imputée au recouvrement entre les spectres d'absorption et d'émission des différents fluorophores. La nature non-radiative a quant à elle été attribuée à des phénomènes de résonance Förster, du fait de la proximité de fluorophores entre eux. En revanche, d'éventuels effets liés à l'organisation des nanoparticules en réseau cfc ont été écartés.

Concernant les coordonnées chromatiques, les résultats ont montré que les points s'organisaient en ligne droite entre les deux couleurs du mélange auquel ils correspondaient. Le report de ces coordonnées sur un graphique ont alors révélé une évolution du type exponentiel lors du passage d'un mélange bleu à vert, et d'un mélange vert à rouge. Le passage d'un mélange bleu à rouge a quant à lui été assimilé à un comportement polynomial. Ces mesures ont donc permis de définir parfaitement le gamut des couleurs accessibles, et ont montré qu'il était possible de prédire les coordonnées chromatiques d'un mélange binaire.

➤ Gouttes trichromatiques

Finalement, des mélanges trichromatiques ont été réalisés. L'évolution du spectre de fluorescence pour des mélanges à dominante bleue a montré que la relation qui liait l'intensité des pics au ratio de chaque couleurs devenait très complexe pour des mélanges trichromatiques. L'étude n'a donc pas été poussée plus loin pour le moment.

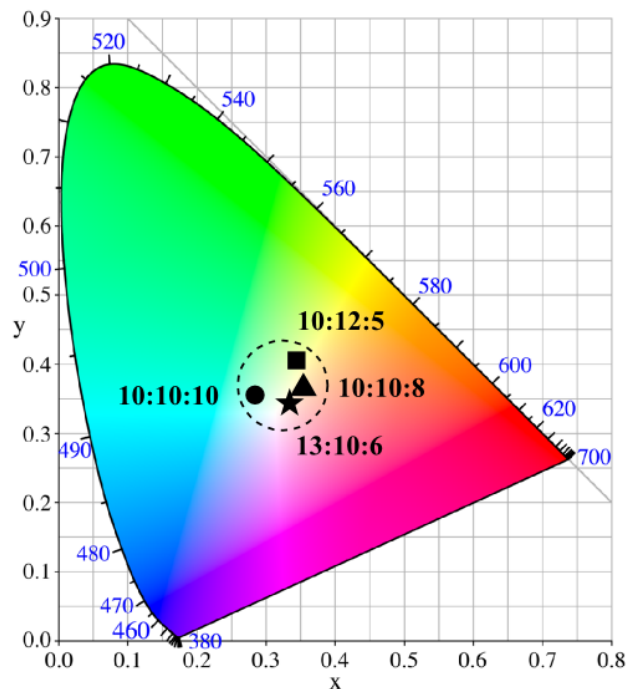
En revanche concernant la distribution des coordonnées chromatiques, il a été montré que ces dernières obéissaient à une certaine logique. Ainsi la couleur dominante d'un mélange va déterminer la zone du gamut dans laquelle vont être regroupés les points. Le pourcentage de présence des deux autres couleurs qui constituent un mélange va quant à lui dicter la direction dans laquelle va se déplacer la couleur perçue. Il semble donc possible de prédire le ratio $R : G : B$ nécessaire à l'obtention d'une couleur.

3.3.3 Spectre d'émission et diagramme de chromaticité des sources locales

Après avoir étudié le comportement des différentes particules sous forme de goutte, nous avons fabriqué les sources locales par assemblage capillaire comme décrit dans la partie 3.2.

3.3.3.1 Diagramme de chromaticité des émetteurs blancs

Nous avons tout d'abord assemblé une solution contenant les particules R :G :B dans un ratio 10 :10 :10. Le diagramme de la figure 3.21 présente, entre autres, les coordonnées chromatiques du mélange 10 :10 :10. Celles-ci ont pour valeurs $(x; y) = (0,28; 0,35)$. À partir de ces coordonnées et des comportements observés pour les gouttes trichromatiques, nous avons préparé 3 autres mélanges afin de se rapprocher au maximum des coordonnées chromatiques du blanc pur. Pour cela la quantité de particules rouges a été augmentée progressivement jusqu'à 44,8%. Le détail des mélanges réalisés est résumé dans le tableau de la figure 3.21.



Mélanges préparés :

R	G	B	R (%)	G (%)	B (%)
10	10	10	33,3	33,3	33,3
10	10	8	35,7	35,7	28,6
10	12	5	37	44,4	18,5
13	10	6	44,8	34,5	20,7

Coordonnées chromatiques :

Ratio	x	y
10 :10 :10	0,28	0,35
10 :10 :8	0,35	0,36
10 :12 :5	0,34	0,40
13 :10 :6	0,34	0,33

FIGURE 3.21 – Diagramme de chromaticité CIE (1931) montrant les coordonnées $(x; y)$ des émetteurs blancs obtenus pour différents mélanges R :G :B. Tableau résumé des mélanges R :G :B préparés pour l'élaboration des émetteurs blancs. Tableau donnant les coordonnées $(x; y)$ mesurées pour les quatre mélanges assemblés.

Les coordonnées chromatiques des trois nouveaux mélanges ont été mesurées et ajoutées au diagramme de la figure 3.21. Parmi les quatre mélanges préparés et assemblés, celui contenant un **ratio R :G :B de 13 :10 :6** est le mélange qui **se rapproche le plus du blanc pur**. Les coordonnées de ce mélange ont pour valeur $(x; y) = (0,33; 0,34)$ ce qui est **très proche de celles du blanc pur** qui sont $(x; y) = (0,33; 0,33)$. La figure 3.22 donne un aperçu de la couleur émise par ces objets. Les structures ont été observées à travers différents filtres passe-bande centrés sur les trois types de particules utilisées. On révèle ainsi la présence des **trois couleurs de particules réparties de façon homogène à l'intérieur**

des structures. La couleur résultant de la superposition de ces trois teintes est quant à elle observée à l'aide du filtre passe-haut à 400 nm.

Il est à noter que le ratio R :G :B donnant les meilleurs résultats pour les structures assemblées est différent de celui déterminé à l'aide des gouttes trichromatiques. En effet, la quantité de rouge nécessaire à l'équilibre des couleurs est beaucoup plus élevée dans le cas des structures assemblées. Il semble donc que le transfert d'énergie soit moins important pour des structures comportant un nombre limité de particules.

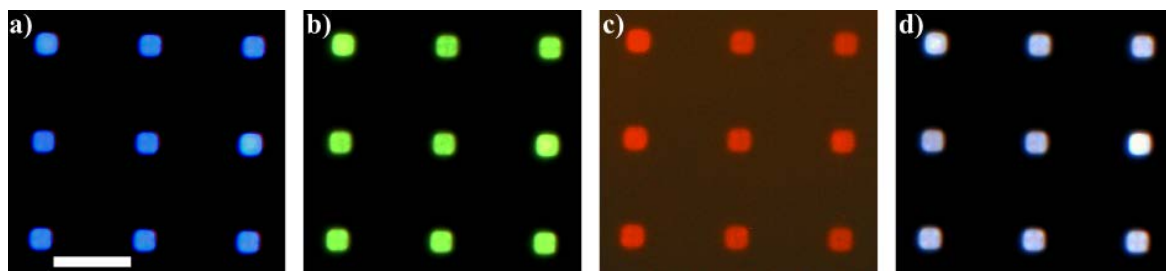


FIGURE 3.22 – Photographies optiques des émetteurs blancs à base de particules R :G :B de ratio 13 :10 :6 excités avec une lampe UV à 365 nm et observés à travers différents filtres passe-bande (a), (b) et (c) et à travers un filtre passe-haut à 400 nm (d). Extrait de [Cordeiro 2013]. Barre d'échelle : 10 μ m.

3.3.3.2 Spectre de fluorescence des émetteurs blancs

➤ Reproductibilité inter-objets

Afin de vérifier la reproductibilité de nos structures d'un point de vue spectral nous avons mesuré le spectre de fluorescence sur **cinquante objets assemblés** à partir du ratio 13 :10 :6. Chaque spectre a été normalisé à 1 de façon à s'affranchir des éventuelles différences d'intensité liées à la variation du nombre de particules contenues dans les structures. On peut ainsi se concentrer uniquement sur la forme des spectres. La figure 3.23 résume l'ensemble des spectres mesurés.

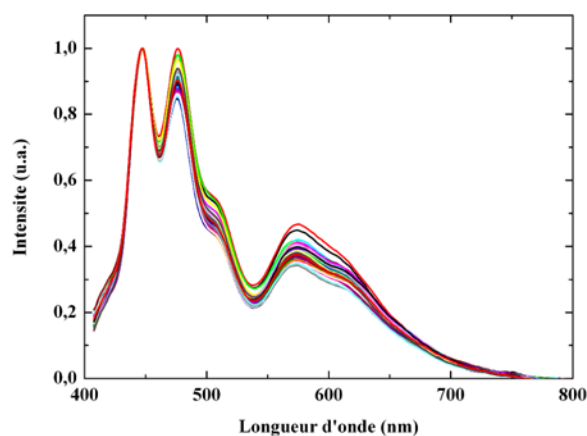


FIGURE 3.23 – Spectres de fluorescence mesurés sur cinquante émetteurs blancs de forme carrée, assemblés à partir d'une solution contenant un ratio R :G :B de 13 :10 :6.

On peut constater que **tous les spectres ont la même forme générale**, à savoir deux **pics principaux** centrés sur 447 et 475 nm, un **troisième pic** à 570 nm et **deux petits épaulements** situés à 505 et 610 nm. Les **variations d'intensité** de ces différents pics **restent faibles comparées à leur valeur moyenne** (inférieur à $\pm 15\%$). **Les structures sont donc relativement identiques les unes des autres**. Cette information nous permet de valider le choix du volume des motifs d'assemblage. En effet, si le spectre des différents objets reste constant cela signifie qu'ils contiennent le même ratio R :G :B. **Le volume des structures est donc suffisamment grand pour que le ratio constituant les émetteurs soit représentatif de celui utilisé durant l'étape d'assemblage**.

➤ Reproductibilité intra-objets

Du fait que les émetteurs blancs ont une fonction de sources locales, il est important que leur spectre de fluorescence soit le même en tout point de la structure. Nous avons donc mesuré le spectre de fluorescence d'un même objet, à différents endroits de cet objet afin d'évaluer la stabilité intra-objet.

Pour cela la fibre de collection de 400 μm du spectromètre est remplacée par une fibre de 50 μm de diamètre de coeur. La zone de collection de la lumière émise par l'émetteur blanc est alors réduite à 500 nm (voir tableau figure 2.7). Le spectre de fluorescence d'un même objet peut être collectée sur cinq zones distinctes les unes des autres, les quatre coins et le centre de l'objet. Les mesures ont été répétées sur **une dizaine d'objets**.

La figure 3.24 donne un exemple des spectres obtenus pour l'une des structures. On peut remarquer que, quelque soit la zone étudiée, **le spectre de fluorescence varie très peu d'intensité** et **conserve la même forme**. L'émission de la **fluorescence** est donc **répartie de manière homogène sur l'ensemble de l'objet** et ne dépend pas de la zone observée. On retrouve ce même comportement sur les 9 autres structures étudiées. Cette homogénéité est très certainement due au pouvoir diffusant des nanosphères de polystyrène, ce qui renforce l'intérêt d'utiliser ce type d'objets.

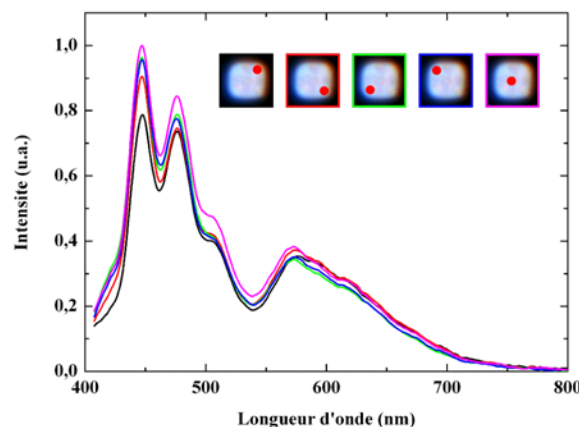


FIGURE 3.24 – Spectres de fluorescence collectés sur différentes zones d'un même objet de forme carrée, réalisé à partir du mélange 13 :10 :6.

Résumé de la partie 3.3

Les caractéristiques spectrales et chromatiques des structures colloïdales 3D présentées en partie 3.2.2 ont été étudiées afin d'évaluer leur reproductibilité, et leur pureté chromatique.

➤ Coordonnées chromatiques

Dans un premier temps des structures carrées ont été assemblées à partir d'une solution colloïdale contenant un ratio $R : G : B$ de 10 : 10 : 10. Les coordonnées chromatiques ont alors été mesurées afin d'estimer la couleur obtenue. À partir de ces données et de celles obtenues durant l'étude préliminaire, trois mélanges ont été préparés et assemblés afin de se rapprocher le plus possible du blanc pur. Le meilleur ratio a été identifié comme étant $R : G : B$ 13 : 10 : 6. Les coordonnées mesurées étant $(x; y) = (0,34; 0,33)$ elles sont par conséquent très proches de celle du blanc pur.

➤ Reproductibilité inter-objets

Les spectres de fluorescence d'une cinquantaine d'objets obtenus par assemblage d'une solution de ratio 13 : 10 : 6 ont ensuite été mesurés. Les données ont révélé la présence de trois pics principaux à 447, 475 et 570 nm ainsi que deux pics secondaires à 505 et 610 nm. La comparaison entre la cinquantaine de spectres a montré la très bonne reproductibilité d'une structure à l'autre, avec un écart inférieur à 15% par rapport au signal moyen. Ces résultats attestent de l'homogénéité du procédé d'assemblage.

➤ Reproductibilité intra-objets

Finalement le spectre de fluorescence a été collecté de manière très localisée sur différentes zones d'un même objet, et ce pour une dizaine de structures. Les spectres obtenus ont prouvé que la couleur émise était répartie de façon homogène par la structure et que par conséquent les particules bleues, vertes et rouges étaient également réparties de façon équitable dans l'objet.

3.4 Conclusion

➤ *Choix des briques de bases pour l'élaboration de sources locales*

Pour la réalisation des sources localisées de lumière blanche le choix a été fait de travailler avec des fluorophores. Le mécanisme d'obtention d'une lumière blanche est basé sur une réaction en chaîne d'excitation et d'émission successives entre différents fluorophores mélangés ensemble et excités par une source unique d'UVs. Pour répondre à ce principe, et afin de fabriquer des sources de taille micrométrique et de forme modulable, les nanoparticules de polystyrène de 100 nm ont été utilisées comme briques de base. Trois couleurs de fluorescence ont été choisies, le bleu, le vert et le rouge, pour permettre de couvrir toute la gamme spectrale du visible.

➤ *Fabrication des structures 3D diélectriques*

La fabrication des émetteurs locaux a été réalisée par assemblage capillaire des nanoparticules de polystyrène de 100 nm sur un substrat en PDMS. Les structures ont ensuite été transférées sur un substrat en silicium par micro-contact printing. Des observations MEB ont permis de valider l'utilisation de ce procédé de fabrication. En effet il a été montré qu'après transfert, les structures conservaient leur organisation, leur forme et qu'aucune détérioration de la structure n'était constatée. Deux formes de structures ont été étudiées, des carrés et des triangles équilatéraux. Le volume de ces objets a été estimé à 6,3 et 6,9 μm^3 respectivement, correspondant approximativement à 9000 et 10000 particules par objets. Il a également été montré que l'organisation des particules au sein de chaque objet pouvait être assimilée à celle d'un réseau cubique à faces centrées.

➤ *Propriétés optiques des nanoparticules de polystyrène avant et après assemblage*

- *Étude préliminaire sur les nanoparticules fluorescentes.* Les propriétés optiques des nanoparticules de polystyrène ont en premier lieu été étudiées sur des gouttes évaporées sur une lamelle de verre. Les expériences ont été réalisées sur des gouttes contenant une, deux ou trois couleurs de particules différentes. Dans les trois cas, les propriétés spectrales et chromatiques ont été considérées.

Concernant les spectres de fluorescence les mesures ont tout d'abord permis de déterminer les pics principaux de fluorescence de chaque fluorophore. Ces pics ont été identifiés à 446, 509 et 615 nm avec des largeurs à mi-hauteur allant de 51 à 109 nm, couvrant ainsi une grande partie de la gamme spectrale du visible. Les mélanges dichromatiques ont ensuite permis de déterminer des relations reliant le rapport d'intensité entre les pics de fluorescence de deux couleurs et le pourcentage de présence des deux couleurs en question. La nature exponentielle de ces comportements a alors été attribuée à des mécanismes de transfert d'énergie radiatif et non-radiatif. Le recouvrement des spectres d'absorption et d'émission des différents fluorophores ainsi que leurs très forte proximité sont ressortis comme étant les facteurs clés de ces deux mécanismes. Finalement l'ajout d'une troisième couleur dans les mélanges binaires a mis en évidence la complexité du problème. Ce point reste encore à approfondir.

Du point de vue de la chromaticité, les mélanges monochromatiques ont permis de définir les sommets du gamut de notre système tricolore. Les gouttes dichromatiques ont ensuite per-

mis de fixer les bords de ce gamut en mélangeant deux à deux les couleurs dans des ratios variables. Les mesures des coordonnées chromatiques de ces mélanges ont montré que l'évolution de la couleur pour des mélanges binaires suivait une certaine logique. Un comportement exponentiel a été identifié pour les mélanges contenant du vert, alors qu'un comportement polynomial a été attribué aux mélanges composés de bleu et de rouge. Finalement la mesure des coordonnées chromatiques des mélanges trinaires ont également révélé une forte corrélation entre l'évolution de la couleur et le pourcentage de présence de chaque fluorophore. Il a également été montré clairement qu'avec l'utilisation de nanoparticules de polystyrène fluorescentes il était possible d'obtenir une lumière blanche de grande pureté.

- **Caractérisation des émetteurs locaux.** Les nanoparticules de polystyrène ont ensuite été assemblées sous formes de structures 3D pour déterminer les propriétés optiques des émetteurs locaux. En se servant des résultats obtenus pour les gouttes trichromatiques un ratio $R : G : B$ idéal a été déterminé puis assemblé sous forme de motifs carrés. La valeur des coordonnées $(x : y)$ de ce mélange $R : G : B$ 13 : 10 : 6 ont alors été mesurées à $(0,34 ; 0,33)$, soit quasiment celles du blanc pur. Le spectre de fluorescence de ces objets a ensuite été collecté. Cinq pics d'intensité ont été observés et attribués à la superposition des différentes contributions de chaque fluorophore. Ce spectre s'est avéré être relativement reproductible d'une structure à l'autre. Finalement des mesures plus précises ont montré que la couleur émise par une source locale était répartie de façon très homogène sur tout l'objet.

L'ensemble de ces résultats a donc montré qu'il était possible de fabriquer sur substrat silicium, des sources de lumière polychromatique (lumière blanche) de taille micrométrique et de forme variable, dont la couleur pouvait être contrôlée facilement afin d'atteindre un blanc quasiment pur.

Preuve de concept d'une méthode de détection par assemblage capillaire

Sommaire

4.1	État de l'art des techniques actuelles et potentiel de la CFA	125
4.1.1	État de l'art des techniques de détection	125
4.1.2	Potentiel théorique de l'assemblage capillaire	128
4.2	Validation du concept sur des nanoparticules d'or	129
4.2.1	Préparation des substrats d'assemblage	130
4.2.2	Détermination des meilleurs paramètres d'assemblage	131
4.2.3	Influence de la surface des motifs	133
4.2.4	Influence de la distance front/motifs	134
4.2.5	Effet de la concentration en particules sur le taux de remplissage	136
4.3	Extension à des solutions plus complexes	140
4.3.1	Préparation de la suspension colloïdale	141
4.3.2	Assemblage de la suspension binaire	141
4.3.3	Résultats obtenus	142
4.4	Conclusion	145

Nous avons vu au cours de ce manuscrit que la CFA permettait de positionner des micro/nanoparticules sur un substrat de manière déterministe, ou de construire des architectures 3D avec pour briques de base les nanoparticules. Toutefois seul l'aspect fabrication a été abordé, alors que d'autres utilisations peuvent être envisagées. En effet si l'on considère cette technique d'un point de vue plus général on peut s'apercevoir qu'elle permet tout simplement de révéler la présence de nano/micro-objets présents dans un liquide, par leur capture dans des sites bien spécifiques d'une surface. De cette approche plus générale ressort un aspect de détection.

Le projet ANR AUBAINE, pour Analyse Ultra-sensible Bas-coût par Assemblage Intégré de micro-Nano objEts, s'inscrit dans cet esprit et vise à établir une preuve de concept de l'utilisation de cette technique d'assemblage pour la détection ultra-sensible.

Au cours de ce dernier chapitre nous ferons dans un premier temps un bilan non-exhaustif des techniques de détections ultra-sensibles commercialisées à l'heure actuelle. Nous verrons également quel peut être le potentiel théorique de la CFA en tant que technique de détection.

Une étude sera ensuite réalisée sur l'assemblage de nanoparticules afin de servir de preuve de concept. L'influence des différents paramètres intervenant dans la CFA seront examinés en

détail et l'effet de la concentration en nanoparticules sur l'efficacité du piégeage sera évaluée.

Enfin, des essais préliminaires sur l'assemblage de suspensions colloïdales binaires seront effectués pour valider la viabilité du procédé.

4.1 État de l'art des techniques actuelles et potentiel de la CFA

4.1.1 État de l'art des techniques de détection

Pour évaluer l'état de l'art, nous avons choisi de nous restreindre aux techniques commerciales de détection d'analytes nano-particulaires. Une étude de l'Agence Française de la Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail datant de 2006 (AFSSET 2006) intitulée "Les nano matériaux : effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement" fait le point sur l'état de l'art en matière de techniques et de limites de détection de nanoparticules dans les aérosols (gaz d'échappements, fumées...), dans l'air, dans l'eau et dans les sols [AFSSET 2006].

4.1.1.1 Particules en suspension dans l'air

Une première catégorie de **techniques de détection** est **non spécifique** (c'est-à-dire caractérise globalement un ensemble de particules) et procède **sans concentration préalable à l'analyse**. Ces techniques sont à l'heure actuelle parmi les plus performantes. Elles s'appliquent surtout dans le cas de **l'air et des aérosols**. Ce sont les **Compteurs de Noyaux de Condensation** (CNC) commercialisés par la société américaine *TSI* (figure 4.1(a)) et par la société allemande *GRIMM* qui détectent optiquement des **concentrations de 0,1 à 10^6 particules par millilitre** en une seconde et dont la taille est comprise **entre 5 nm et 1 μm** . La société *TSI* a également développé plus récemment un **détecteur électrique d'aérosols** (EAD) via la condensation de nanoparticules chargées sur un électromère. Sa limite de détection lui permet de détecter des particules de tailles comprises **entre 10 nm et 1 μm** .

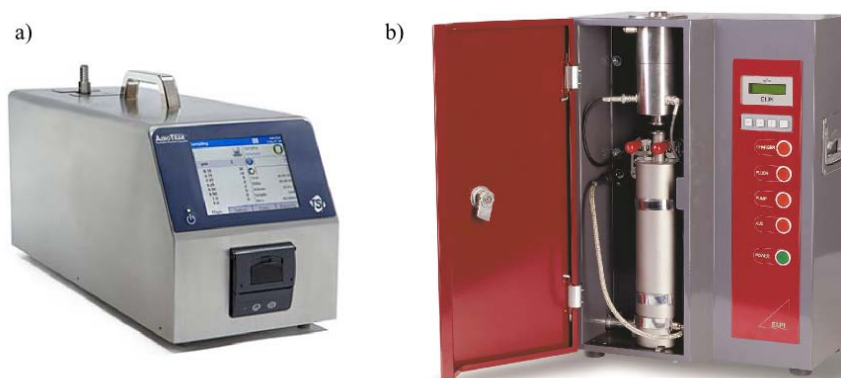


FIGURE 4.1 – (a) Compteurs de Noyaux de Condensation de la société *TSI*. (b) Electrical Low Pressure Impactor de la société *Dekati*.

Une deuxième catégorie de techniques de détection est toujours **non spécifique** mais **concentre les nanoparticules préalablement à l'analyse**. Ce sont les **batteries de diffusion** dans lesquelles le passage d'un aérosol à travers une succession de grilles classe les tailles et dont le couplage avec un compteur de particules décompte la proportion de chaque granulométrie comprise **entre 2 et 200 nm**. L'**Electrical Low Pressure Impactor** (ELPI) de la société *Dekati* (figure 4.1(b)) sélectionne par inertie les particules chargées préalablement dont les tailles sont comprises **entre 7 nm et 10 μm** puis les détecte électriquement. Leur concentration doit être assez élevée et comprise **entre 1000 et 10000 part/mL**. Par

analyse de la mobilité électrique, le **Scanning Mobility Particle Sizer** (SMPS) de la société *TSI* permet quant à lui de détecter des particules dont la **taille varie de 2.5 nm à 1 μm** .

Une troisième et dernière catégorie de techniques de détection est qualifiée de **spécifique**. Elle procède généralement par **concentration**. Les particules atmosphériques ou contenues dans les sols, de taille comprise **entre 30 et 300 nm** sont par exemple placées en solution puis analysées soit par chromatographie ionique soit par spectrométrie de masse. Une autre technique utilise la fluorescence induite par laser (LIBS). Enfin, la fixation préalable de nano-traceurs reconnaissant la surface active de certaines nanoparticules permet de les détecter spécifiquement.

4.1.1.2 Particules en suspension dans un liquide

B. Nowack & T. D. Bucheli [Nowack 2007] signalent aussi dans le cas de **solutions aqueuses de particules** le comptage de nanoparticules par les techniques de microscopie (microscopies électronique, à force atomique), la séparation en taille (par ultrafiltration, centrifugation, fractionnement par écoulement), la chromatographie, le couplage du fractionnement avec la technique de détection par Inductive Coupled Plasma - Mass Spectroscopy (ICP- MS), et la détection laser. Le rapport de l'Agence Française de la Sécurité Sanitaire [AFSSET 2006] complète ces informations en mentionnant d'autres techniques de détection de nanoparticules dans l'eau toujours par leur concentration par accumulation : la diffusion de la lumière, la diffusion des rayons X ou des neutrons, le Flow Field FLOW Fractionation (FFFF), la chromatographie hydrodynamique (HDC), l'électrospray et la mobilité électrique, la mesure de la charge de surface (potentiel zéta), l'absorption atomique, l'analyse des éléments légers (C, H, N, S). **La majorité de ces techniques reste toutefois restreinte au développement en laboratoire.** De plus ces techniques ne sont **souvent qu'adaptées à des analyses de tailles, de formes, d'état d'agrégation, de charge de surface et de composition chimique en éléments légers.** Lorsqu'elles sont spécifiques, leurs **limites de détection, même après concentration, sont faibles** et s'étalent de **1 à 10 ng/L** (environ 10^8 à 10^9 part/mL). En résumé, les techniques existantes sont **peu quantitatives et insuffisamment sensibles pour les objets nanométriques.** Elles sont surtout **insuffisamment spécifiques pour séparer les particules** que l'on se propose généralement de détecter dans un milieu complexe. Elles nécessitent, en outre, des opérateurs spécialisés dans des laboratoires, elles sont aussi **trop coûteuses, trop lentes et non portables sur le terrain.**

4.1.1.3 Cas particulier des objets biologiques

Dans le chapitre d'introduction nous avons vu que les **objets biologiques** tels que les protéines ou l'ADN étaient également considérés comme des objets colloïdaux. Leur détection en très faible quantité dans le sang ou le sérum est un des enjeux majeurs dans le domaine du **diagnostique précoce de maladie**. Dans la littérature on retrouve donc un ensemble de méthodes spécifiques à la détection de ce type d'objets.

Dans leur article, *Arlett & al.* font une revue de ces techniques [Arlett 2011]. Trois grandes familles de techniques peuvent être distinguées : les méthodes de détection **optiques, méca-**

niques ou électriques. La figure 4.2 présente les limites de détection de l'ensemble de ces techniques en fonction de leur temps d'analyse.

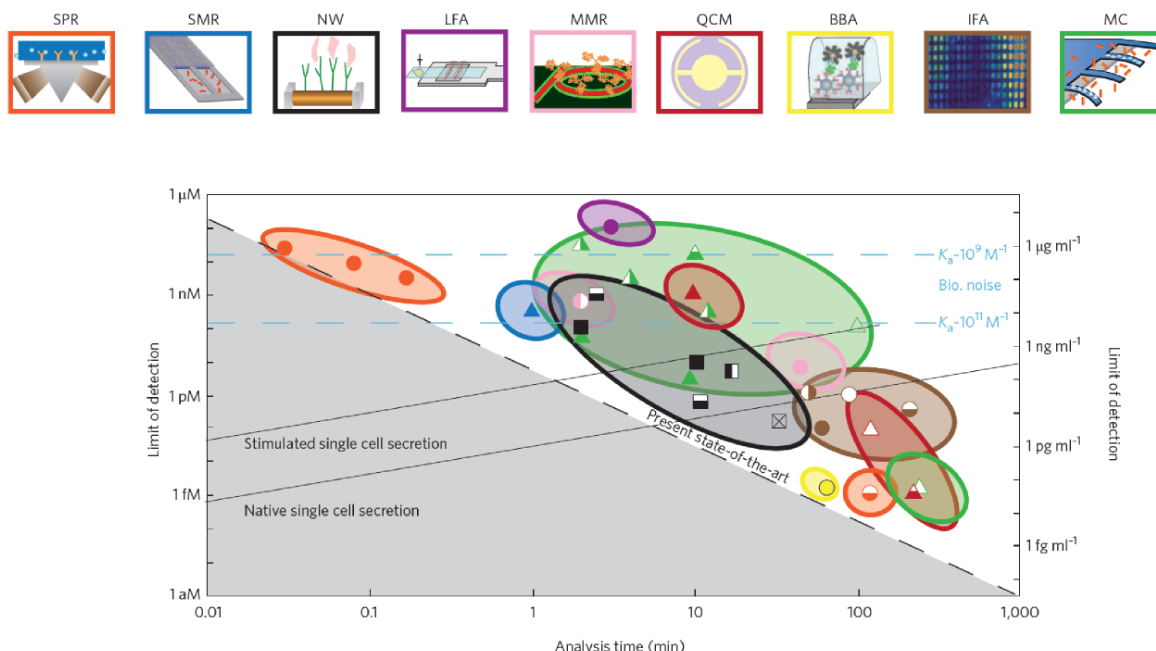


FIGURE 4.2 – Résumé des méthodes employées pour la détection d'entités biologiques en suspension dans un liquide. Courbes présentant la limite de détection de ces méthodes en fonction de leur temps d'analyse. [Arlett 2011]

Dans le cas de la **détection optique**, on trouve des méthodes basées sur la mesure d'une **variation de la fréquence de résonance optique d'un matériau**, suite au greffage d'une molécule présente en suspension. Ce sont les techniques telles que la SPR (Surface Plasmon Resonance) ou les MRR (MicroRing Resonator). La particularité de ces méthodes réside dans leur temps d'analyse qui peut être de l'ordre de quelques secondes. Une seconde catégorie de techniques basées sur un principe optique peut également être citée. Ces techniques telles que le LFA (Lateral Flow Assay), le IFA (ImmunoFluorescent Assay) ou le BBA (Biobarcode Amplification Assay) consistent à **mesurer un signal de fluorescence induit par la reconnaissance entre la molécule à détecter et une molécule complémentaire fixée sur une surface**. Ces méthodes ont des temps d'analyse proche de l'heure mais permettent d'obtenir des limites de détection de l'ordre du femto molaire.

Concernant les méthodes de détection mécanique, le principe est basé sur un **décalage de la fréquence de résonance d'une structure**, comme par exemple un micro-levier, lorsqu'une **molécule à détecter vient se fixer sur sa surface**. Ces techniques regroupent les QCM (Quartz Crystal Microbalances), les MC (MicroCantilevers) et les SMR (Suspended Microchannel Resonator). Ces méthodes nécessitent des temps d'analyse parfois très supérieurs à quelques minutes mais possèdent des limites de détection très faibles (inférieures au pico molaire).

Les méthodes électriques sont quant à elles les moins répandues. On peut toutefois citer

les méthodes basées sur l'utilisation de nanofils (NW) ou de nanotubes. Le principe réside dans la **mesure de la variation de résistance électrique d'un nanofil lors de la fixation d'une molécule à sa surface**. Le temps d'analyse de ces méthodes est de l'ordre de la dizaine de minutes et permet d'atteindre des limites de détection inférieures au pico molaire.

En résumé, comme le montre la figure 4.2 deux tendances semblent s'opposer. En effet, lorsque les méthodes de détection sont **très rapides** (inférieures à la minute) leur **limite de détection reste relativement élevée** (de l'ordre du nM). En revanche les méthodes qui donnent actuellement les **meilleurs résultats en terme de limite de détection**, possèdent des **temps d'analyse encore trop longs** (supérieur à l'heure). Finalement, la **barrière de détection à dépasser** semble être le **femto molaire**.

4.1.2 Potentiel théorique de l'assemblage capillaire

C'est donc dans ce contexte que le projet AUBAINE propose l'utilisation de la CFA d'une façon tout à fait originale. L'idée principale est d'utiliser le simple fait de pouvoir assembler des particules préalablement en suspension, afin de révéler leur présence et ainsi déduire leur concentration en fonction de la réussite du piégeage. Ce principe est résumé sur la figure 4.3, avec pour principales étapes, la **préparation de la suspension colloïdale** et du **substrat de capture** (1), l'**assemblage des particules** (2) et la **lecture du taux d'assemblage de chaque entité** (3).

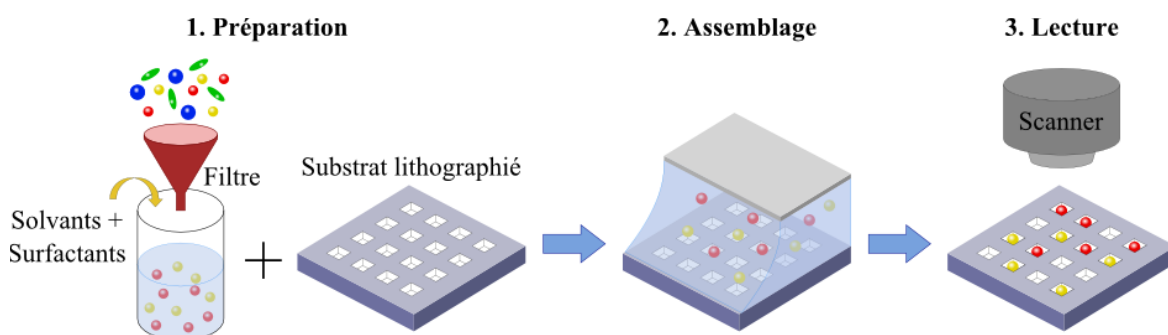


FIGURE 4.3 – Principe de la détection par assemblage capillaire. (1) Préparation de la suspension colloïdale et lithographie du substrat de capture. (2) Assemblage de la suspension colloïdale. (3) Lecture du résultat de l'assemblage à l'aide d'un scanner et déduction de la concentration des différentes entités colloïdales. Extrait du projet AUBAINE.

Le calcul développé ci-dessous, qui utilise des données réalistes basées sur les expériences réalisées par notre équipe, démontre le **fort potentiel de la CFA en tant que technique de détection ultra-sensible**.

Soit par exemple une solution contenant des cibles nanoparticulaires de 100 nm de diamètre (d) en concentration $X = 5,6 \cdot 10^9$ part/mL. Soit un échantillon de surface $S = 36 \text{ mm}^2$ ($6 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$, taille de la cellule microfluidique) comportant $n = 10^6$ trous sondes. Ces trous de piégeage de ces cibles ont par exemple un diamètre (a) légèrement supérieur à 100 nm et une profondeur maximale (h) de 100 nm pour ne pouvoir accueillir qu'une seule cible et sont distants de $2 \mu\text{m}$. Si nous étalons la solution colloïdale contenant les cibles sur ce substrat, sur une épaisseur égale au diamètre des nanoparticules qu'elle contient, le volume de solution

utilisé est de $V = 3,6 \cdot 10^{-6}$ ml ($d \times S = 10^{-5} \times 36 \cdot 10^{-2}$). Il comporte en moyenne 20000 nanoparticules ($\mathbf{X} \times V = 5,6 \cdot 10^9 \times 3,6 \cdot 10^{-6}$). Après évaporation naturelle et non contrôlée du solvant, ces nanoparticules supposées immobiles ne devraient statistiquement remplir que les cavités face auxquelles elles sont parfaitement positionnées. Un tel prélèvement au hasard par les 10^6 trous prélève un volume de $v = 10^{-9}$ mL ($n \times a \times a \times h = 10^6 \times 10^{-5} \times 10^{-5} \times 10^{-5}$) sur les $3,6 \cdot 10^{-6}$ ml de la couche, soit $1/3600$, c'est-à-dire $p = 5,5$ particules ($20000/3600$). En effet, seules les particules en face d'une cavité devraient être piégées sur les 10^6 proposées.

Or on peut estimer expérimentalement que tout assemblage capillaire d'une telle solution colloïdale contenant $5,6 \cdot 10^9$ part/mL sur un tel substrat remplit sans défaut tous les pièges. On en déduit donc que **l'assemblage capillaire amplifie le piégeage, par son effet de concentration préalable à l'assemblage**, d'un facteur $1,8 \cdot 10^5$ ($n/p = 10^6/5,5$). Ainsi, tout assemblage d'une solution de concentration \mathbf{Y} inconnue dans les mêmes conditions expérimentales qui ne conduirait qu'à une seule accroche sur les 10^6 trous devrait contenir une concentration d'analyte inférieure à $\mathbf{Y} = 5,6 \cdot 10^9 \times 10^{-6} = 5600$ nano objets par mL et soit si ces nano objets sont des molécules $(5600/6,02 \cdot 10^{23}) \times 10^3 = 9,3 \cdot 10^{-18}$ Moles/L = 9,3 atto molaire.

Résumé de la partie 4.1

L'état de l'art des méthodes commerciales de détection a montré que la grande majorité de ces techniques étaient réservées au cas des particules en suspension dans l'air. Même si la plupart de ces méthodes sont non-spécifiques, leur seuil de détection est à l'heure actuelle parfaitement établi et difficilement améliorable. En effet la gamme des concentrations mesurées s'étant de la particule unique, à plusieurs millions d'objets par un millilitre, pour des tailles d'objets allant du nanomètre au micron. Toutefois ce n'est pas du tout le cas des particules en suspension dans un liquide, pour lesquelles les méthodes sont encore pour la majorité des procédés de laboratoire. Ainsi de nombreux efforts restent encore à faire si l'on veut avoir accès à des techniques commerciales peu coûteuses, rapides et portables

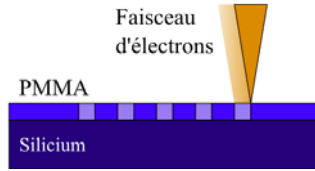
Afin de répondre à cette problématique, nous avons proposé une méthode originale basée sur l'assemblage par force de capillarité des entités colloïdales à détecter. Le principe repose sur trois étapes clefs : la préparation de la suspension colloïdale ainsi que du substrat d'assemblage, suivi du piégeage des particules par CFA et finalement la lecture du résultat. Un premier calcul théorique basé sur des données expérimentales a montré que cette méthode pouvait avoir un potentiel très intéressant en terme de détection. En effet en considérant que le taux de remplissage d'un réseau variait linéairement avec la concentration de la suspension colloïdale assemblée, il a été montré qu'un assemblage ayant donné une seule accroche sur un million de motifs reviendrait à être capable de détecter 5600 particules dans 1 mL. Dans le cas de molécules cette valeur correspondrait à environ 9,3 atto molaire, soit bien en dessous de la plupart des méthodes actuelles.

4.2 Validation du concept sur des nanoparticules d'or

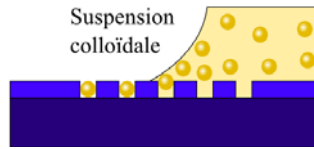
Nous avons cherché dans un premier temps à **valider le concept de détection** par assemblage capillaire sur des particules dites "modèles". Ce sont les **nanoparticules d'or**

de 100 nm de diamètre qui ont été choisies pour réaliser les assemblages. La figure 4.4 résume les différentes étapes technologiques nécessaires à cette étude, à savoir, la lithographie des substrats de piégeage 4.4.1, l'assemblage de nanoparticules 4.4.2 et enfin le retrait de la résine 4.4.3. En plus de ces étapes viendront s'ajouter la préparation des suspensions colloïdales et la lecture des résultats par observation au microscope optique.

1. Lithographie électronique



2. Assemblage par CA-CFA



3. Retrait de la résine



FIGURE 4.4 – Liste des étapes nécessaires à la détection ultra-sensible par assemblage capillaire de nanoparticules d'or de 100 nm

4.2.1 Préparation des substrats d'assemblage

Pour la fabrication des substrats d'assemblage nous avons utilisé un protocole similaire à celui de la partie 2.1.1. Les échantillons sont réalisés par lithographie par faisceau d'électron dans une couche de PMMA déposées sur un substrat en silicium. L'épaisseur de PMMA a été fixée à 134 nm de façon à ne piéger qu'une seule épaisseur de particule dans chaque motif. Pour cela du PMMA 950k 2% dilué dans le chlorobenzène est déposé à une vitesse de 1500 rpm pendant 1 min. Une fois l'étape de lithographie réalisée, les nanoparticules sont assemblées dans des conditions qui seront détaillées dans le reste de ce chapitre. Après chaque assemblage la résine est retirée par immersion dans un bain d'acétone pour faciliter la lecture du résultat.

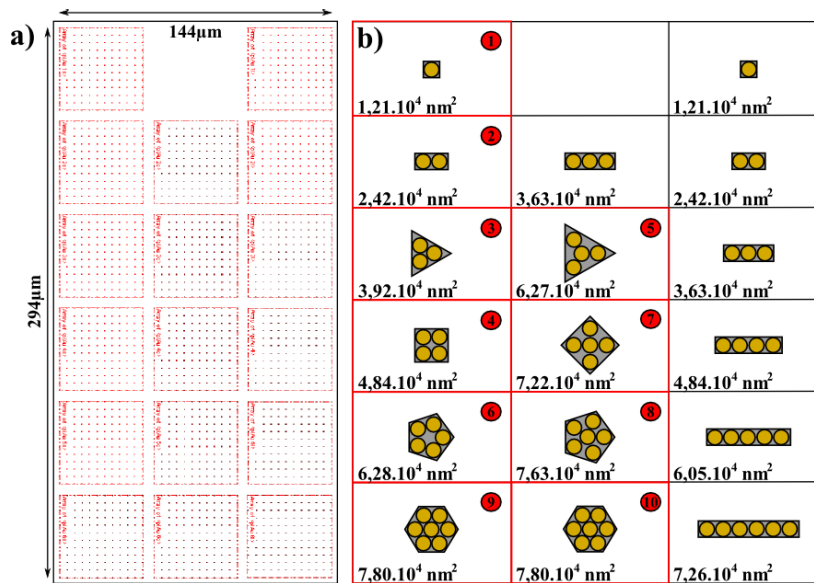


FIGURE 4.5 – (a) Design d'une puce standard pour l'étude de la détection ultra-sensible par assemblage capillaire. (b) Organisation des colloïdes et surface des motifs composant chaque réseaux. Les réseaux d'intérêt sont indiqués en rouge et classé par surface croissante.

Le dessin du masque réalisé sous *L-edit* est présenté sur la figure 4.5(a). La puce possède une dimension de $144 \times 294 \mu\text{m}^2$ et est composée de **17 réseaux** espacés de $6 \mu\text{m}$. Chacun de ces réseaux est constitué de **12×12 motifs** espacés de $4 \mu\text{m}$ les uns des autres dont la **forme** et surtout la **taille varient** en fonction du réseau considéré. L'intérêt d'une telle puce est de pouvoir **étudier la variation du taux de remplissage (τ) en fonction de la surface de piégeage du motifs**. Nous avons donc choisi pour cela des surfaces de motif allant de $1,21.10^4 \text{ nm}^2$ jusqu'à $7,80.10^4 \text{ nm}^2$, pouvant ainsi contenir de **une à sept nanoparticules** de 100 nm de diamètre (figure 4.5(b)).

4.2.2 Détermination des meilleurs paramètres d'assemblage

La première étape consiste à **déterminer les meilleurs paramètres d'assemblage**, à savoir la **température d'évaporation (T)** et le **débit d'aspiration (Q)**, de façon à **maximiser le taux de remplissage (τ)**. En effet plus le taux de remplissage obtenu avec la solution mère non diluée sera élevé et plus on pourra espérer assembler des solutions diluées en ayant des taux de remplissage supérieurs à zéro.

Pour cela nous avons utilisé les nanoparticules d'or de 100 nm de diamètre, dans leur **concentration initiale de $5,6.10^9 \text{ part/mL}$** . Cette concentration servira de **limite haute** à notre outils de détection dans le cadre de cette étude. Concernant les paramètres d'assemblage nous avons testé **12 combinaisons de température et débit d'aspiration**, permettant ainsi de jouer sur la **vitesse de recule de la ligne triple** et sur la **concentration en particules** au niveau de celle-ci. Quatre températures ($40, 45, 50$ et $55 \text{ }^\circ\text{C}$) et trois débits d'aspiration ($80, 110$ et 140 mL/min) ont été utilisés (tableau figure 4.7). Après chaque assemblage la couche de PMMA est retirée et les échantillons sont observés à l'aide d'un microscope optique en champ sombre. Du fait de leur grande section efficace de diffusion les nanoparticules d'or de 100 nm sont facilement observables au microscope optique, que ce soit sous la forme de petits agrégats (jusqu'à 7 particules dans notre cas) ou sous la forme de particules uniques. Comme le témoigne la figure 4.6 on peut très facilement distinguer les motifs assemblés (présence d'un spot jaune très intense) des motifs vides (absence de point lumineux).

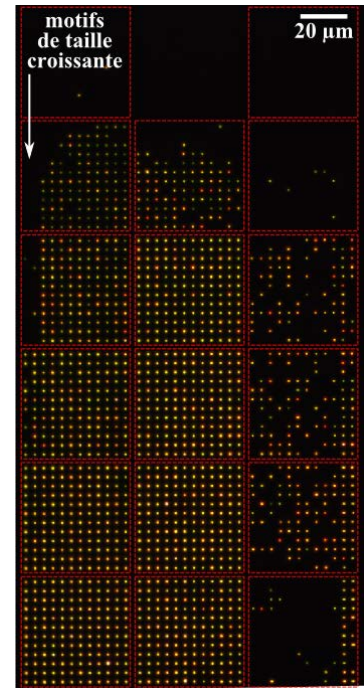


FIGURE 4.6 – Images de microscopie en champ sombre d'une puce après assemblage de nanoparticules d'or de 100 nm et retrait de la résine.

On peut remarquer sur la figure 4.6 que tous les motifs présents à droite de la puce ont un taux de remplissage bien inférieur à celui des autres réseaux, quelque soit la surface de leurs motifs. Ce défaut se remarque sur la totalité des puces assemblées pour cette étude. Il semble donc que ces structures aient un facteur limitant l'assemblage. Si l'on compare ces motifs entre eux on peut voir qu'ils ont la particularité d'avoir une dimension en commun, leur largeur. En effet sur cette série de structures seule la longueur varie pour passer de motifs contenant une seule particule à des motifs composés d'une ligne de 7 particules. Il semble donc que le facteur limitant soit la largeur des motifs. Celle-ci a été fixée à 110 nm lors du

design du masque de lithographie et est à priori trop faible pour permettre un assemblage correct. Ceci peut s'expliquer par la taille des motifs lithographiés qui peut être légèrement plus faible que celle attendue (dose d'insolation trop faible), combiné au fait que les nanoparticules d'or ont une certaine distribution en taille centrée sur 104 nm. En plus de ces deux facteurs limitant, les travaux de *Pinedo Rivera* ont montré que pour ce type de structures, au facteur de forme élevé, la qualité du remplissage des motifs est bien meilleure lorsque ceux-ci sont assemblés par leur petit côté (dans le sens de la longueur) [Rivera 2009a], ce qui n'est pas le cas dans notre situation. Pour ces différentes raisons nous avons décidé de ne pas prendre en compte cette série de réseaux pour la suite de notre étude. Ainsi les réseaux d'intérêt ont été numérotés de 1 à 10 dans l'ordre croissant de leur surface (figure 4.5(b)). Seule ces réseaux seront comptabilisés pour le calcul du taux de remplissage.

Température d'évaporation (T) (°C)	Débit d'aspiration (Q) (mL/min)	Taux de remplissage global (τ) (%)
40	80	25,9
40	110	5,6
40	140	14,0
45	80	45,2
45	110	51,5
45	140	61,9
50	80	74,1
50	110	68,1
50	140	71,7
55	80	85,5
55	110	76,6
55	140	58,9

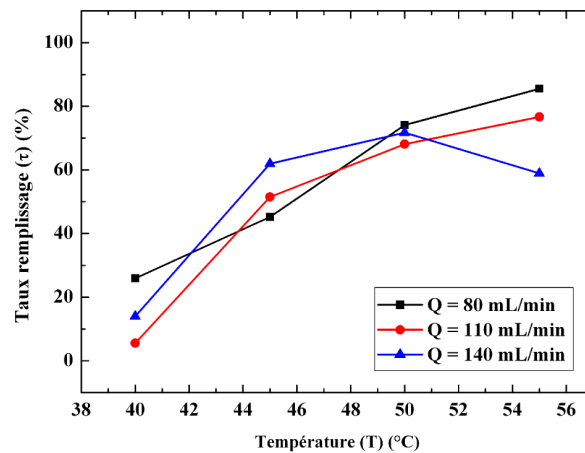


FIGURE 4.7 – Tableau récapitulatif du taux de remplissage global (τ) en fonction des différentes combinaisons de température (T) et débit (Q). La ligne en rouge indique le meilleur couple T/Q. Évolution du taux de remplissage global (τ) en fonction de la température d'évaporation (T) pour différents débits d'aspiration (Q).

Nous avons tout d'abord étudié le **taux de remplissage moyen** de chaque puce. Pour cela le rapport entre le nombre de motifs assemblés et les 1440 motifs d'assemblage disponibles sur les réseaux d'intérêt (10 réseaux \times 144 motifs) a été calculé pour chaque couple T/Q. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau de la figure 4.7. Nous avons également tracé l'évolution du **taux de remplissage moyen en fonction de la température**, pour les trois débits testés (figure 4.7). On peut constater que le **taux de remplissage moyen est très sensible aux paramètres d'assemblage** puisqu'il passe de 5,6%, dans le cas d'un assemblage réalisé à 40 °C et 110 mL/min, à 85,5% pour des conditions d'assemblage de 55 °C et 80 mL/min. Néanmoins, sur la gamme de valeur choisie, **la température semble avoir plus d'influence que le débit d'aspiration**. En effet pour une même température (ex : 55 °C) la différence de remplissage pour deux débits différents (80 et 140 mL/min) n'excède pas 26,6% alors que si l'on se place à débit constant (ex : 110 mL/min) la différence de remplissage pour deux températures différentes (40 et 55 °C) peut atteindre 71%. **Ainsi lorsque la température d'assemblage augmente le taux de remplissage augmente également**. On peut lier cette évolution à un **changement d'angle de contact**. Comme nous l'avons vu dans le chapitre d'introduction l'**augmentation de la température en-**

gendre une **diminution de l'angle de contact** entre la suspension colloïdale et le substrat d'assemblage. Cet angle de contact a quant à lui une influence non pas sur l'intensité mais sur la **direction de la force capillaire**. **En augmentant la température, la force est de plus en plus dirigée en direction du substrat, favorisant ainsi l'assemblage des nanoparticules**. Un échantillon supplémentaire réalisé à 60°C a révélé qu'à cette température de nombreux dépôts aléatoires commencent à apparaître sur la surface. Il devient alors très difficile d'obtenir un échantillon suffisamment propre pour pouvoir prendre en compte le taux de remplissage. C'est la raison pour laquelle la valeur maximale de température a été fixée à 55°C.

Après analyse des données, il est possible de dégager un couple T/Q pour lequel le **taux de remplissage est maximal** (ligne rouge dans le tableau de la figure 4.7). Ainsi, avec une **température de 55 °C** et un **débit d'aspiration de 80 mL/min** il est possible d'atteindre un **taux de remplissage moyen de 85,5%**.

4.2.3 Influence de la surface des motifs

Après avoir déterminé les meilleurs paramètres d'assemblage nous avons regardé quelle était l'**influence de la surface des motifs (S) sur le taux de remplissage** (figure 4.8). On peut voir que **le taux de remplissage varie de 1,4%, pour les plus petits motifs, à 100% pour les plus grands**. Le taux de remplissage est systématiquement supérieur à 85% lorsque la surface du motif est supérieure à $3,9.10^4 \text{ nm}^2$ (soit 5 fois la surface d'une nanoparticule de 100 nm de diamètre) et il atteint un palier de 100% quand on dépasse une surface de $6,0.10^4 \text{ nm}^2$. Il semble donc y avoir une **forte dépendance entre la réussite de l'assemblage des nanoparticules et la surface des motifs de piégeage utilisés**. Un ajustement a été réalisé par une fonction du type :

$$\tau = A \left[1 - \exp \left(-\frac{S - S_{\min}}{\Delta} \right) \right] \quad (4.1)$$

avec A et Δ des paramètres à ajuster. A peut correspondre au **taux de remplissage maximal obtenu expérimentalement** et Δ peut correspondre à une **surface efficace en lien avec S_{\min}** . S_{\min} est la **surface minimum permettant le piégeage d'une nanoparticule d'or**. La distribution en taille des nanoparticule étant centrée sur 104 nm, cette surface est fixée à $104 \times 104 \text{ nm}^2$. Le comportement observé est identique à celui déterminé par [Lecarme 2011a] avec des paramètres d'ajustement très proches de ceux proposés.

Rappelons que nous cherchons à développer une méthode de détection ultra-sensible. Ainsi si l'on veut avoir la **précision la plus grande lors de la mesure du taux de remplissage** il est nécessaire de réduire l'incertitude sur le nombre de particules piégées dans chaque motif. Pour cela il est primordial d'utiliser des motifs capables de **piéger une et une seule particule à la fois**. Dans le cas de nos nanoparticules d'or de 104 nm de diamètre **le plus grand motif pouvant accueillir une seule particule est un motif circulaire de diamètre égal à $2 \times 103 \text{ nm}$** . Un réseau composé de telles structures sera alors considéré comme idéal. À l'aide de l'équation 4.1 il est possible d'**estimer le taux de remplissage ($\tau_{\text{idéal}}$)** d'un tel réseau. **La valeur calculée est de 84,0%**. Cette valeur étant assez élevée, elle reste néanmoins loin des 100% espérés.

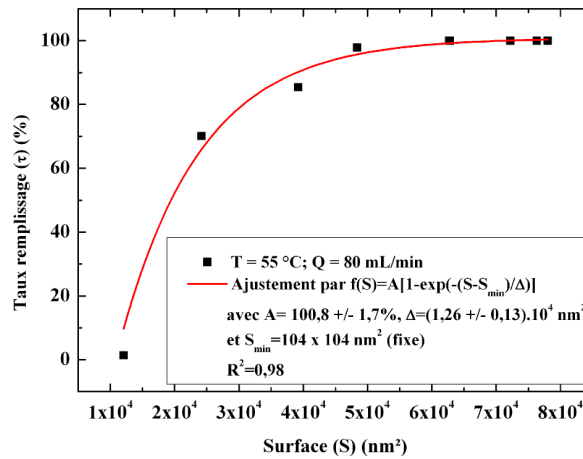


FIGURE 4.8 – Évolution du taux de remplissage par réseau (τ) en fonction de la surface des motifs (S).

4.2.4 Influence de la distance front/motifs

Nous venons de voir que, en ajustant correctement les paramètres d'assemblage (Q et T), il était possible d'augmenter considérablement le taux de remplissage moyen des puces. De plus il a été démontré que pour des paramètres environnementaux donnés ($T = 55^\circ\text{C}$ et $Q = 80 \text{ mL/min}$) le taux de remplissage évoluait de façon exponentielle avec la surface des motifs. Néanmoins on peut se demander s'il est possible d'améliorer encore ces résultats afin d'atteindre un piégeage plus efficace pour les motifs de petite taille, et plus particulièrement pour les motifs idéaux.

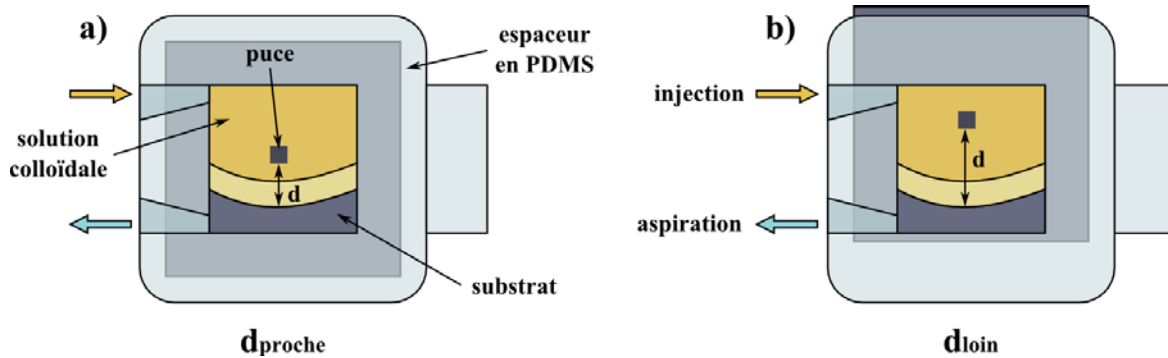


FIGURE 4.9 – Schéma du positionnement de la puce par rapport au front. (a) configuration dite "proche". (b) configuration dite "loin".

Pour cela nous avons testé un **quatrième paramètre**, à savoir la **distance front/motifs**. Cette distance est mesurée juste après remplissage de la cellule (avant décrochage de la ligne de contact) et **correspond à la distance entre le front et les premiers motifs d'assemblage**. Nous avons testé **deux positions différentes** (figure 4.9) que nous appellerons par la suite **d_{proche}** (correspondant à une **distance d'environ 1,8 mm**) et **d_{loin}** (correspondant à une **distance d'environ 2,8 mm**). Ces deux expériences ont été réalisées dans les conditions optimales de température et débit (55°C et $Q = 80 \text{ mL/min}$).

On peut constater sur la figure 4.10 que pour l'échantillon réalisé avec une **distance front/motifs de 2,8 mm** on retrouve un **comportement exponentiel** très similaire à celui du cas précédent. Néanmoins, **l'efficacité du remplissage est meilleure lorsque la distance front/motifs est plus élevée**. En effet, les **plus petits motifs** semblent être **mieux remplis** dans ces conditions. Cette efficacité plus accrue dans les petits motifs se répercute sur le **taux de remplissage moyen**, permettant ainsi de **passer de 85,5%** (avec une puce placée à 1,8 mm) **à 92.2%** (pour une puce placée à 2,8 mm)) (tableau figure 4.10). Si l'on s'intéresse maintenant au **taux de remplissage d'un réseau idéal** celui-ci atteint cette fois-ci les **98,3%**.

Temperature (T) ($^{\circ}\text{C}$)	55	55
Debit d'aspiration (Q) (mL/min)	80	80
Distance front/motifs (mm)	1,8	2,8
Taux de remplissage moyen (τ) (%)	85,5	92,2
Taux de remplissage reseau ideal ($\tau_{\text{idéal}}$) (%)	84,0	98,3

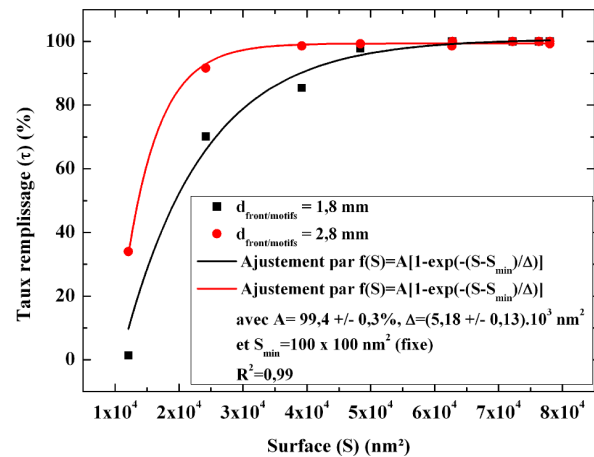


FIGURE 4.10 – Tableau comparatif entre le taux de remplissage moyen (τ) et le taux de remplissage pour un réseau idéal ($\tau_{\text{idéal}}$) pour différentes distances front/motifs. Évolution du taux de remplissage (τ) en fonction de la surface des motifs (S) pour différentes distances front/motifs.

Cette augmentation de l'efficacité du piégeage est due à la contribution de deux phénomènes intrinsèquement liés au procédé d'assemblage utilisé. Pour rappel, la méthode de **CA-CFA** permet de **concentrer les particules à la ligne triple** grâce au contrôle de l'évaporation de la suspension colloïdale. Ainsi le **nombre de colloïdes présents au front va constamment augmenter** durant toute l'évaporation. De plus, du fait de l'évaporation du solvant, le **volume de liquide va diminuer au cours du temps** alors que le **nombre de colloïdes lui, va rester constant** (le nombre de colloïdes déposés dans les motifs étant négligeable devant le nombre total de colloïdes contenus dans la solution). Il en résulte donc une **augmentation de la concentration en particules présentes dans la suspension**.

La première hypothèse peut être appuyée grâce à l'étude qualitative de l'évolution de la concentration en colloïdes présents au front au cours du temps (figure 4.11). Cette étude a été réalisée avec la solution de colloïdes d'or de 100 nm sur une puce lithographiée, et dans les conditions optimales de température et débit ($T = 55 \text{ }^{\circ}\text{C}$ et $Q = 80 \text{ mL/min}$). Des images au microscope optique en champ sombre ont été prises à intervalles de 5 min après décrochage du front et cela sur une durée de 25 min. **5 min après le décrochage du front on peut observer la présence des nanoparticules sous la forme d'un liseré jaune**. On remarque que **durant l'évaporation la largeur de ce liseré ainsi**

que sa luminosité augmentent, ce qui témoigne d'une augmentation importante du nombre de colloïdes à la ligne triple.

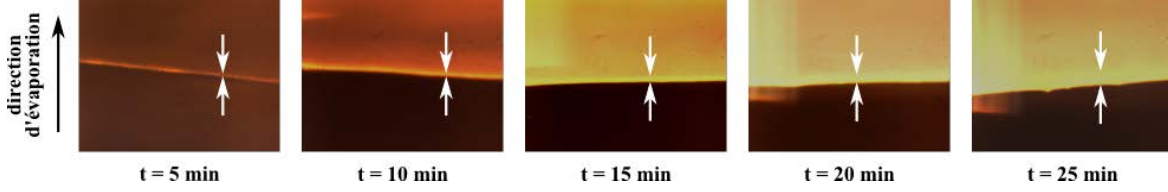


FIGURE 4.11 – Image de microscopie optique en champ sombre de l'évolution du nombre de colloïdes présents au front à différents moments de l'évaporation.

Concernant la seconde hypothèse, elle peut être justifiée par de simples considérations géométriques basées sur le schéma de la 4.12. Rappelons que la **cellule-microfluidique** utilisée pour l'assemblage est une **cellule carrée de 6 mm de côtés (x) et de 1,7 mm de hauteur (h), soit un volume de 61,2 μL** . Ainsi, chaque carré sur la figure 4.12 représente un volume de 1,7 μL . Au début de l'assemblage la cellule est remplie avec un **volume initial $V_i = 50 \mu\text{L}$** de solution colloïdale, de **concentration $C_i = 5,6 \cdot 10^9 \text{ part/mL}$** . La position initiale y_i du front dans la cellule est donc $y_i = 4,9 \text{ mm}$ ($y_i = V_i / (h \times x) = 50 / (1,7 \times 6)$). Lorsque le front a atteint la position y_1 (correspondant à une **distance $d_{\text{proche}} = 1,8 \text{ mm}$**) le volume de la solution est **$V_1 = 31,6 \mu\text{L}$** ($V_1 = x \times y_1 \times h = 6 \times (4,9 - 1,8) \times 1,7$). Puis, lorsque le front atteint la position y_2 (correspondant à une **distance $d_{\text{proche}} = 2,8 \text{ mm}$**) le volume de la solution est de **$V_2 = 21,4 \mu\text{L}$** ($V_2 = x \times y_2 \times h = 6 \times (4,9 - 2,8) \times 1,7$). Le calcul du rapport V_1/V_2 permet de conclure que **lors d'un assemblage réalisé avec une distance d_{loin} la solution au passage des premiers motifs est 1,48 fois plus concentrée que dans le cas d'un assemblage réalisé avec une distance d_{proche}** . Cette concentration est alors de l'ordre de **$C_2 = 1,3 \cdot 10^{10} \text{ part/mL}$** ($C_2 = C_i \times (V_i/V_2)$).

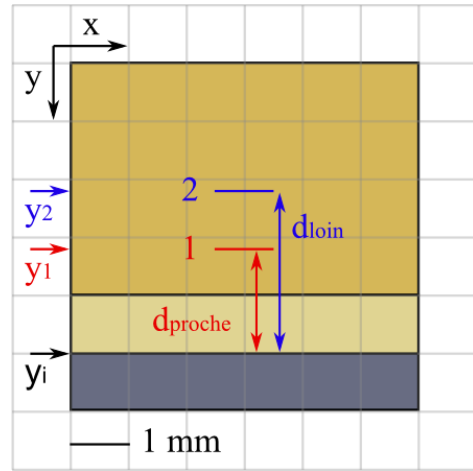


FIGURE 4.12 – Schéma de la cellule après remplissage de la suspension colloïdale. y_i , y_1 et y_2 indiquent respectivement la position de front au temps initial et au moment du contact avec les premiers motifs dans les positions dites "proche" et "loin" de la puce d'assemblage.

L'augmentation de la concentration de la solution au cours de l'assemblage va permettre de renforcer les effets liés à la convection et par conséquent de favoriser l'augmentation du nombre de colloïdes à la ligne triple. On comprend alors tout l'intérêt de placer correctement la puce lorsque l'on voudra assembler des solutions de faible concentration.

4.2.5 Effet de la concentration en particules sur le taux de remplissage

Jusqu'à présent nous avons travaillé avec des solutions colloïdales concentrées ($5,6 \cdot 10^9 \text{ part/mL}$) et nous avons pu voir que pour aboutir à un remplissage optimal des motifs il était

important de choisir les bons paramètres environnementaux ($T = 55\text{ °C}$ et $Q = 80\text{ mL/min}$) et la bonne distance front/motifs ($d = 2,8\text{ mm}$). Nous pouvons maintenant nous intéresser au **taux de remplissage** dans le cas de **solutions diluées**. Nous avons utilisé pour cela des **solutions diluées à 1/10, 1/100 et 1/1000 en volume**, soit une **gamme de concentration allant de $5,6 \cdot 10^9\text{ part/mL}$ à $5,6 \cdot 10^6\text{ part/mL}$** .

Un assemblage a été réalisé pour chacune des quatre concentrations de nanoparticules, dans les conditions de température et débit déterminées précédemment et avec une distance front/motifs optimale. Dans un premier temps le **taux de remplissage** a été mesuré **en fonction de la surface des motifs** pour chacune des suspensions colloïdales. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 4.13a. Une courbe de tendance a été tracée pour les quatre séries de points afin de faciliter la lecture des résultats. On peut constater que **le taux de remplissage diminue rapidement lorsque l'on diminue la concentration de la suspension**, et cela **quelque soit la taille des motifs d'assemblage**. Toutefois l'effet semble être **plus prononcé sur les motifs de petite taille**. En effet après dilution de la solution mère par 100 ($C = 5,6 \cdot 10^7\text{ part/mL}$) le taux de remplissage des motifs de sept particules s'élève encore à $\tau = 87,5\%$ tandis que celui des motifs contenant une particule chute à $\tau = 1,4\%$ après simple dilution par 10.

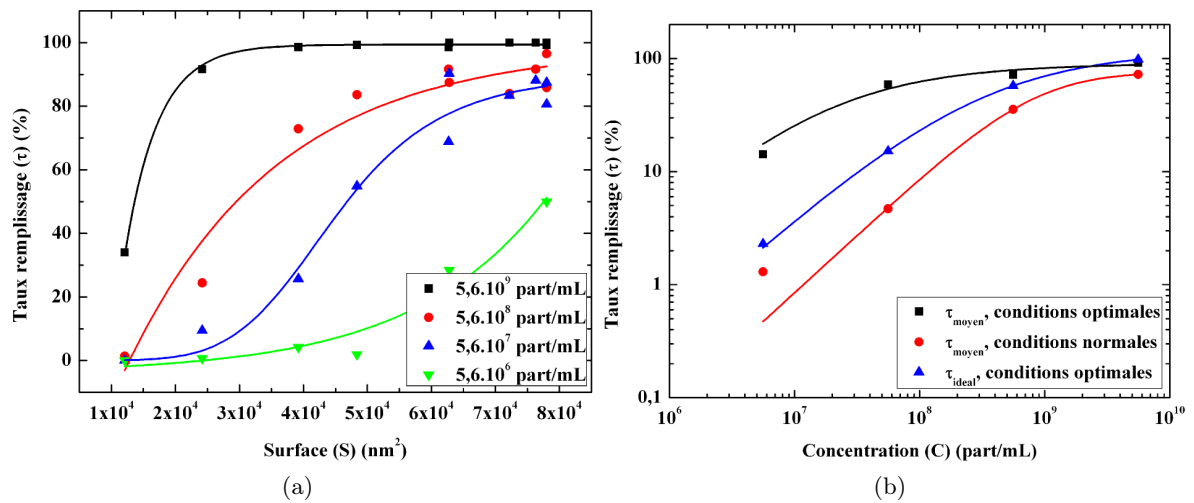


FIGURE 4.13 – Taux de remplissage mesuré pour différentes concentrations de suspension colloïdale. (a) Résultats obtenus en fonction de la surface des motifs de piégeage. (b) Valeurs moyennes calculées pour des assemblages réalisés dans des conditions normales (courbe rouge) et dans des conditions optimales (courbe noire). La courbe bleue indique l'évolution de τ_{ideal} dans le cas de motifs de surface idéale.

Nous avons ensuite tracé l'évolution du **taux de remplissage moyen par puce en fonction de la concentration de la suspension colloïdale** (figure 4.13b). Afin d'insister sur le choix des bons paramètres d'assemblage nous avons également réalisé une série d'assemblage avec les solutions diluées, mais dans des conditions non-optimales ($T = 50\text{ °C}$, $Q = 80\text{ mL/min}$ et $d = 1,8\text{ mm}$). Les résultats sont reportés en rouge sur la figure 4.13b. Le **taux de remplissage moyen dans des conditions d'assemblage optimales décroît très rapidement, passant de 92,2% pour la solution concentrée, à 14,2% après**

dilution par 1000. Il en est de même pour les assemblages réalisés dans des conditions non-optimales. La comparaison de ces deux courbes révèle que pour les faibles concentrations les **résultats obtenus avec des conditions optimales sont 10 fois plus élevés que ceux obtenus avec des conditions normales.**

Pour tenter d'expliquer cette forte décroissance du taux de remplissage nous nous sommes basés sur l'observation de la ligne triple durant l'évaporation de la suspension colloïdale. Ces observations révèlent que, **lorsque l'on diminue la concentration en particules, on passe d'un régime de saturation ($C = 5,6 \cdot 10^9$ part/mL) à un régime de remplissage inhomogène ($C = 5,6 \cdot 10^6$ part/mL) de la ligne triple.** Pour illustrer cela nous avons calculé le **pourcentage de particules présentes dans la cellule microfluidique, nécessaires à la formation d'une ligne compacte au front,** pour les deux concentrations extrêmes étudiées. Comme il a été indiqué précédemment, la cellule d'assemblage possède une largeur de 6 mm et est remplie avec un volume initial de $V_i = 50 \mu\text{L}$. Le nombre de particules contenues dans la cellule est donc de $2,8 \cdot 10^8$ pour une suspension de concentration $C = 5,6 \cdot 10^9$ part/mL, et de $2,8 \cdot 10^5$ pour une suspension de concentration $C = 5,6 \cdot 10^6$ part/mL. Dans les deux cas le **nombre de particules nécessaires à la formation d'une ligne compacte sur la ligne triple est de $N = x/D$** (avec $x = 6$ mm la largeur de la cellule, et $D = 100$ nm le diamètre des particules), soit **$N = 6 \cdot 10^4$ particules.** Ce nombre représente alors seulement **0,021% des particules contenues dans la suspension concentrée, et 21% des particules présentes dans la suspension diluée à 1/1000.** On constate donc que lorsque la suspension colloïdale est très concentrée, une infime partie des particules présentes est nécessaire pour former une ligne homogène au niveau du front d'évaporation. En revanche quand la concentration diminue le nombre de particules requises devient alors très élevé, jusqu'à un cinquième du nombre de particules présentes. À $C = 5,6 \cdot 10^6$ part/mL la concentration en particule devient alors si faible qu'au moment où la ligne triple atteint les premiers motifs, celle-ci est **remplie de manière inhomogène.**

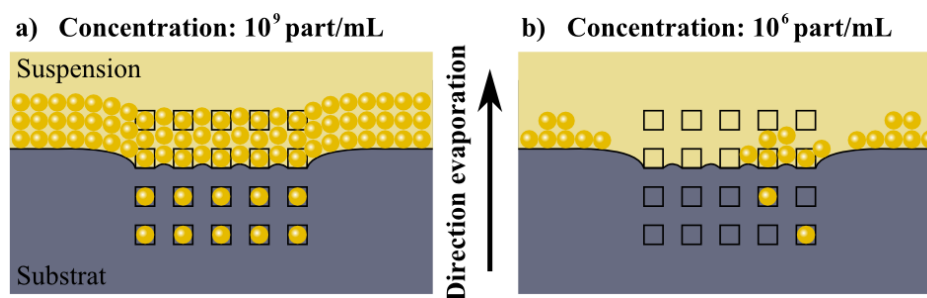


FIGURE 4.14 – Schéma de l'organisation des nanoparticules d'or à la ligne triple dans le cas d'une suspension de concentration de l'ordre de 10^9 part/mL (a) et d'une suspension diluée de l'ordre de 10^6 part/mL (b).

Rappelons que le réseau de motifs s'étend sur une largeur de seulement $144 \mu\text{m}$ comparée aux 6 mm de la ligne triple. **Durant l'évaporation de la suspension diluée, la probabilité pour que les motifs se retrouvent face à une zone vide en particules devient alors très rapidement élevée.** Ainsi, comme le montre la figure 4.14, seuls les motifs en face desquels les particules ont été pré-concentrées ont une chance d'être as-

semblés. On comprend alors pourquoi le **taux de remplissage chute très rapidement** lorsque l'on diminue la concentration en particules.

Comme nous l'avons déjà précisé précédemment, si l'on veut que notre méthode de détection soit la plus sensible possible, il est primordial que chaque motif ne contienne qu'une et une seule particule. Pour cette raison nous avons calculé quel serait l'**évolution du taux de remplissage d'un réseau idéal en fonction de la concentration en nanoparticules**. Les résultats ont été reportés sur la figure 4.13b (points bleus). On peut voir que le **taux de remplissage du réseau idéal passe de 98,3% pour une concentration de $5,6 \cdot 10^9$ part/mL à 2,3% pour une concentration de $5,6 \cdot 10^6$ part/mL**. Un **taux de remplissage de 2,3% sur un réseau de 144 motifs signifie que 3 nanoparticules ont pu être capturées**. On peut également noter que les résultats pour chaque concentration sont bien distincts les uns des autres, ce qui révèle une **grande sensibilité de la méthode face à de faibles variations de concentration**.

Si on considère maintenant un assemblage dont le résultat indiquerait une seule accroche sur les 144 possibles, le **taux de remplissage mesuré pour cette assemblage serait alors de 0,69%**. Connaissant cette valeur il est possible de déduire la concentration correspondante à l'aide de la courbe de tendance déterminée sur la figure 4.13b. Le résultat calculé indique une **concentration en nanoparticules équivalente à $1,7 \cdot 10^6$ part/mL**. Il semble donc que **la limite basse de notre système de détection soit de l'ordre de 10^6 part/mL**. Toutefois cette limite est directement liée au nombre de pièges présents sur le substrat d'assemblage. En effet nous avons vu que pour les faibles concentrations, les nanoparticules se concentraient à la ligne triple sous forme de petits agrégats plutôt que de façon homogène. Ainsi, **en augmentant le nombre de motifs jusqu'à 10^6 ($10^3 \times 10^3$ motifs)**, tout en conservant la même densité (un motif tous les 4 microns), on peut étendre le réseau de piégeage sur une largeur de 4 mm. Dans cette configuration le réseau va pouvoir **sonder la quasi totalité de la ligne triple**. On peut donc **espérer augmenter le taux de remplissage obtenu aux faibles concentrations, et par conséquent diminuer la concentration minimale mesurable**.

Résumé de la partie 4.2

La preuve de concept de l'utilisation de la CFA comme méthode de détection a été faite sur des suspensions idéales constituées de nanoparticules d'or de 100 nm. Pour cela des puces d'assemblage spécialement dédiées à cette étude ont été fabriquées par lithographie d'une couche de résine sur un substrat silicium. 17 réseaux contenant des motifs d'assemblage pouvant accueillir de 1 à 7 nanoparticules ont alors été réalisés afin d'étudier l'influence de ce paramètre sur le taux de remplissage.

➤ Optimisation des paramètres environnementaux

Dans un premier temps les valeurs de température et de débit ont été ajustées de façon à obtenir le taux de remplissage global par puce le plus proche de 100%. Il a été montré que l'augmentation de la température entre 40 et 55°C avait pour effet d'augmenter fortement le taux de remplissage. En revanche le débit d'aspiration s'est révélé être un paramètre influant peu sur le taux de remplissage, pour des valeurs comprises entre 80 et 140 mL/min. Les valeurs optimales ont alors été fixées à 55°C pour la température et 80 mL/min pour le

débit d'aspiration. Avec ces paramètres un taux de remplissage global de 85% a pu être obtenu.

➤ *Influence de la taille des motifs*

L'influence de la surface des motifs de piégeage a ensuite été évaluée. Les résultats obtenus ont révélé une dépendance de type exponentiel entre le taux de remplissage et la surface des pièges. Les valeurs mesurées s'étendent de 1,4% pour les plus petits motifs, jusqu'à 100% pour les motifs étendus. À partir de la courbe d'ajustement, la valeur du taux de remplissage pour un motif idéal, pouvant contenir une seule particule, a pu être estimée à 84%

➤ *Choix de la distance front/motifs*

Nous avons ensuite cherché à améliorer la valeur pour le réseau idéal en jouant sur la distance entre la ligne triple et les premiers motifs d'assemblage avant le décrochage du ménisque. Pour cela, deux distances ont été testées. Les résultats ont montré que plus la distance était grande et plus le taux de remplissage était élevé. Ainsi le taux de remplissage global de la puce a pu être amené à 92,2% tandis que le taux de remplissage pour un motif idéal a été estimé à 98,3%. Cette forte amélioration a été attribuée d'une part à l'augmentation du nombre de particules au front durant l'étape de pré-concentration, et d'autre part à l'augmentation de la concentration relative de la suspension colloïdale du fait de l'évaporation du solvant.

➤ *Evolution du taux de remplissage avec la concentration en particules*

Finalement après avoir optimisé les paramètres d'assemblage pour une suspension colloïdale de concentration égale à $5,6.10^9$ part/mL, nous avons cherché à connaître l'influence de la concentration initiale en particules sur le taux de remplissage des motifs. Trois nouvelles suspensions ont alors été préparées en diluant par 10, 100 et 1000 la solution mère. Les résultats des assemblages ont montré que plus la concentration en particules était faible et plus le taux de remplissage était bas, quelque soit la taille des motifs considérée. Cette forte diminution a pu être expliquée par le fait que lorsque la concentration en particule est réduite, le remplissage de la ligne triple devient rapidement inhomogène. De nombreuses zones vides se retrouvent alors face à certains motifs, entraînant ainsi un remplissage nul. Finalement l'évolution du taux de remplissage d'un réseau idéal a été calculé, et les résultats obtenus ont montré une forte décroissance avec la diminution de la concentration. Toutefois pour chaque concentration assemblée, les valeurs se sont toutes avérées différentes les unes des autres, signe que la méthode employée est très sensible aux faibles variations. La limite basse de détection a alors été estimée à $1,7.10^6$ pour un réseau contenant 144 motifs.

4.3 Extension à des solutions plus complexes

Jusqu'à présent nous avons travaillé avec des **suspensions colloïdales simples**, c'est-à-dire **contenant des particules de forme, taille et matériau unique**. Néanmoins lorsque l'on cherche en pratique à détecter une entité présente dans une phase aqueuse, celle-ci est très souvent **accompagnée d'une multitude d'autres particules de caractéristiques différentes**. Il est généralement possible de pré-conditionner ces suspensions colloïdales à l'aide de techniques de séparation. On va pouvoir par exemple séparer les particules en fonction de leur taille ou de leur forme en utilisant des filtres ou des méthodes de centrifugation [Sharma 2009]. On va pouvoir également séparer des matériaux en fonction de leur propriétés magnétiques [Pamme 2004, Lee 2012] ou électriques [Honegger 2011b]. Toutefois ces

techniques peuvent atteindre leur limites lorsque la taille ou la forme des différentes entités varient très peu, ou quand leurs propriétés physiques ou chimiques sont très proches. Dans ces conditions quel va être le résultat d'un assemblage réalisé avec de telles suspensions ? Est-il possible de séparer des particules en fonction de leur taille, de leur forme ou de leur matériau ?

4.3.1 Préparation de la suspension colloïdale

Pour cette étude nous avons choisi de travailler avec des **particules de taille et forme identique mais de matériaux différents**. Ce sont les **nanoparticules d'or** et de **polystyrène de 100 nm de diamètre** qui ont été retenues. Rappelons que la concentration des nanoparticules d'or est de $5,6 \cdot 10^9$ part/mL et celle des nanoparticules de polystyrène de $1,8 \cdot 10^{13}$ part/mL.

Une suspension colloïdale contenant un nombre égal de particules d'or et de polystyrène a été préparée à une concentration de $5,6 \cdot 10^9$ part/mL.

Pour cela la concentration des nanoparticules de polystyrène est d'abord réduite à $5,6 \cdot 10^9$ part/mL en diluant 1 μ L de la suspension mère dans 3,2 mL d'eau déionisée. 500 μ L des particules d'or et de polystyrène sont ensuite mélangés ensemble pour obtenir la suspension à assembler. Les deux types de particules sont donc présentes en quantité égale à une concentration de $2,8 \cdot 10^9$ part/mL.

4.3.2 Assemblage de la suspension binaire

Pour l'assemblage de la suspension colloïdale or/polystyrène nous avons utilisé les substrats de la figure 4.5. Trois assemblages ont été réalisés dans les mêmes conditions de température et débit, à savoir $T = 50$ °C et $Q = 80$ mL/min. Après chaque assemblage la couche de PMMA est retirée pour faciliter l'observation. L'acétone étant un solvant du polystyrène il ne nous est pas possible de l'utiliser pour retirer le PMMA. Ce solvant a donc été remplacé par l'acide acétique à 99%. Cette acide permet de dissoudre en grande partie le PMMA tout en épargnant les billes de polystyrène.

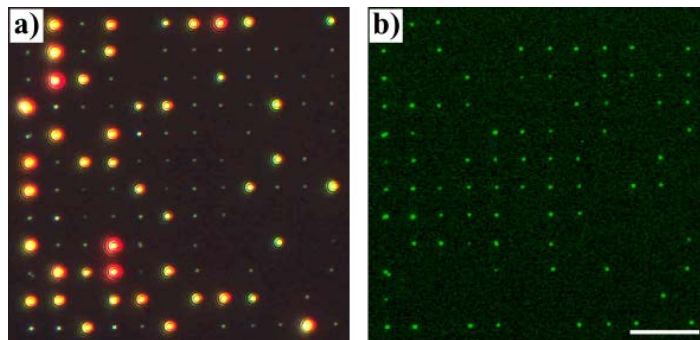


FIGURE 4.15 – Image de microscopie en champ sombre (a) et en fluorescence (b) d'un réseau après assemblage d'une solution binaire de particules d'or et de polystyrène fluorescentes de 100 nm, dans un mélange à 1 :1 en concentration. Barre d'échelle : 10 μ m.

Une fois la résine retirée, il est possible d'observer l'échantillon afin d'analyser le résultat de l'assemblage. Nous avons fait le choix des **particules d'or** et de **polystyrène** en partie

parce qu'il est très facile de les identifier au microscope optique. En effet l'observation de l'échantillon par illumination en **champ sombre** permet de révéler la **présence de nanoparticules d'or**. Celles-ci apparaissent sous forme de points jaunes/oranges très brillants (figure 4.15(a)). Les **particules de polystyrène** étant quant à elles **dopées avec des fluorophores** il est possible de les observer par **microscopie de fluorescence**. Ces particules apparaissent alors sous forme de points verts sur l'échantillon. (figure 4.15(b)).

4.3.3 Résultats obtenus

Dans un premier temps nous nous sommes intéressés au **taux de remplissage en fonction de la surface des motifs**, sans faire de distinction entre les particules d'or et de polystyrène. Les résultats obtenus ont été reportés en noir sur le graphique de la figure 4.16. À titre de comparaison nous avons également reporté en rouge les résultats obtenus dans le cas d'une suspension colloïdale de concentration $5,6 \cdot 10^9$ part/mL contenant uniquement des nanoparticules d'or et ayant été assemblée dans les mêmes conditions.

On peut voir que les **taux de remplissage mesurés dans le cas de la suspension binaire sont systématiquement inférieurs à ceux obtenus pour la suspension d'or** alors que la concentration en particule est la même. Le **taux de remplissage moyen pour la puce assemblée uniquement avec de l'or est de $\tau_{Au} = 72,6\%$** et celui pour la **suspension binaire est de $\tau_{Au/PS} = 48,9\%$** . Il semble donc que la **présence d'un second type de particules dans la suspension colloïdale ait un effet sur la qualité de l'assemblage**. Toutefois il est à noter que la **phase dispersée n'est pas le seul paramètre variable** entre les deux suspensions étudiées, **la phase aqueuse varie également**. En effet, dans le cas de la suspension d'or la phase aqueuse est composée uniquement du milieu de synthèse des nanoparticules. Or pour la suspension binaire trois milieux sont présents, le milieu de suspension des particules d'or, celui des nanoparticules de polystyrène (en quantité quasi négligeable) et enfin 50% d'eau déionisée. Ce changement de milieu de dispersion entre les deux expériences peut expliquer les différences observées au niveau du taux de remplissage.

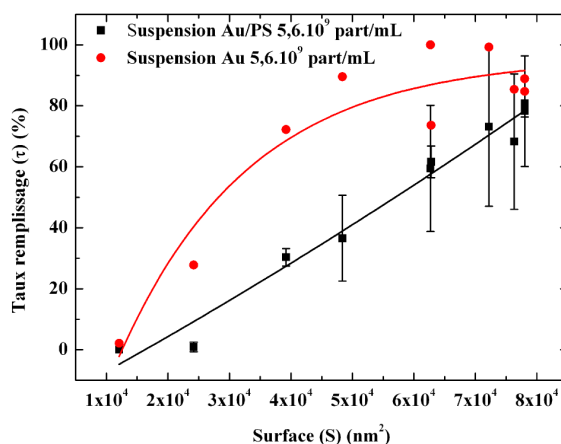


FIGURE 4.16 – Taux de remplissage moyen en fonction de la surface des motifs de piégeage pour la suspension binaire (noir) et pour une suspension d'or assemblée dans les mêmes conditions.

L'efficacité du piégeage a ensuite été étudié pour les deux types de particules. Ainsi pour chaque réseau le nombre de motifs contenant des nanoparticules d'or a été calculé et comparé au nombre total de motifs remplis. Il en a été de même pour les particules de polystyrène. On a alors accès au **pourcentage de présence de chaque type de nanoparticules en fonction du réseau considéré**. Les deux réseaux contenant les motifs de plus petite taille (une et deux particules) ayant des taux de remplissage presque nuls, ils n'ont pas été considérés pour cette étude. Les résultats sont présentés sur la figure 4.17a.

On peut constater dans un premier temps que **pour les huit réseaux assemblés, le pourcentage de motifs contenant des particules d'or est pratiquement toujours égal au pourcentage de motifs contenant des particules de polystyrène**. Ces valeurs sont d'environ 50% pour le plus petit réseau et augmentent jusqu'à 70% pour les motifs de sept particules. Ces valeurs supérieures à 50% indiquent que **certains motifs contiennent à la fois de l'or et du polystyrène**. Par conséquent ces motifs sont comptabilisés deux fois ce qui engendre un taux de présence supérieur à 50%. Ces résultats sont dûs au fait que **lorsque la taille des motifs augmente, la probabilité de piéger plusieurs particules et donc des particules de nature différentes dans un même motif augmente également**. Pour preuve nous avons tracé l'évolution du pourcentage de motifs contenant les deux types de particules en fonction de la surface des motifs (figure 4.17b). On peut voir que lorsque l'on passe de motifs pouvant contenir trois particules à des motifs pouvant en contenir sept, le taux de recouvrement passe de 6,5% à 39,2%.

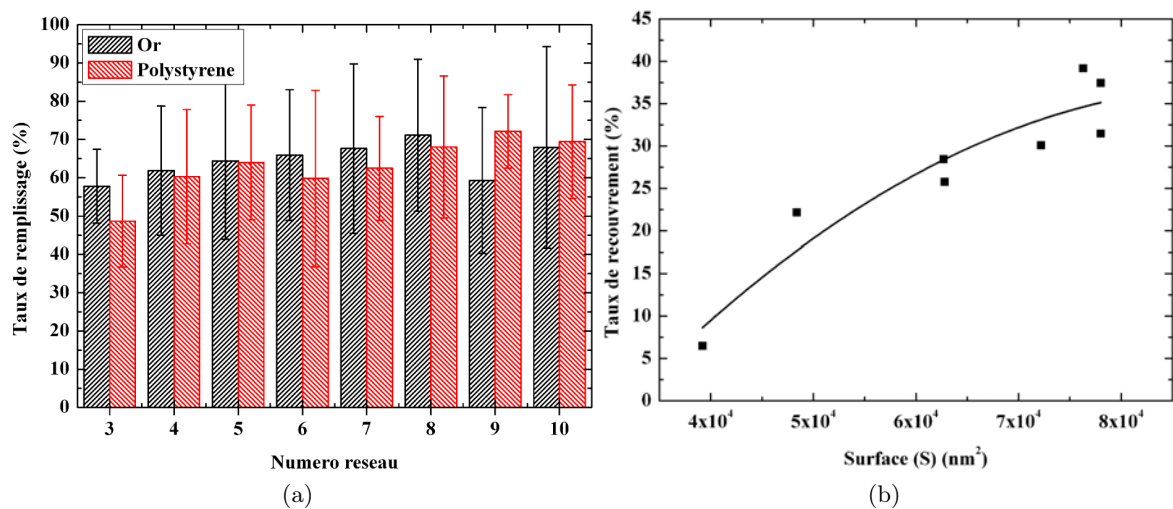


FIGURE 4.17 – (a) Pourcentage de présence moyen des nanoparticules d'or et de polystyrène par rapport au nombre total de motifs remplis, pour les différents réseaux présents sur la puce d'assemblage. (b) Pourcentage de motifs contenant à la fois des particules d'or et de polystyrène par rapport au nombre total de motifs remplis pour chaque réseau.

Comme nous l'avons indiqué lors de la description des puces d'assemblages (figure 4.5) la quasi totalité des motifs d'assemblage ont été définis de telle façon qu'ils puissent contenir plus d'une particule. Ainsi lorsqu'un spot lumineux est détecté par microscopie, celui-ci indique la présence de nanoparticules dans le motif, mais en aucun cas leur nombre. Dans le cas de l'assemblage binaire, le décompte des spots de diffraction (particules d'or) et de fluorescence

(particules de polystyrène) donne une indication grossière sur le taux de présence de chaque particule mais pas sur leur nombre exact. Le décompte exact nécessite alors d'avoir accès au contenu de chaque motif, ce qui passe par une observation de chaque motif individuel par des méthodes telles que la microscopie électronique, dans le cas des nanoparticules. **On voit donc tout l'intérêt d'utiliser des motifs de piégeage permettant la capture d'une et une seule entité à la fois. Ces résultats préliminaires montrent toutefois qu'il semble possible de corrélér le taux d'assemblage des différentes particules en fonction de leur concentration dans la suspension colloïdale.**

Résumé de la partie 4.3

Après avoir montré avec des suspensions colloïdales simples que la CFA avait effectivement un rôle à jouer en tant que méthode de détection, nous avons réalisé les premiers essais sur des suspensions plus complexes. Pour cela une suspension contenant des particules d'or et de polystyrène de 100 nm en concentration égale a été préparée et assemblée.

Les mesures du taux global d'assemblage réalisées sur trois échantillons ont tout d'abord montré que la présence d'une seconde entité colloïdale dans la suspension semblait avoir un effet sur la valeur mesurée. Un taux global de 48,9% a été mesuré pour la suspension binaire, alors qu'une valeur de 72,6% avait été obtenue pour la suspension d'or assemblée dans les mêmes conditions. Cette différence de valeur a également été attribuée au milieu de dispersion de la suspension binaire, principalement constitué d'eau déionisée.

Le taux de remplissage de chaque particule a ensuite été calculé par rapport au nombre total de motifs remplis, et ce pour chaque réseau. Les résultats ont montré que le taux de remplissage était le même pour les particules d'or et de polystyrène, prouvant ainsi qu'il était possible de déduire le taux de présence de chaque particules dans la suspension. Finalement nous avons vu que pour les réseaux constitués des plus grands motifs, l'assemblage donnait des taux de présence égaux pour les deux particules mais supérieurs à 50%. Ce comportement a alors été attribué à la présence de particules de nature différentes dans certains motifs. Cette observation a par conséquent renforcé l'idée selon laquelle il était primordial de travailler avec des motifs contenant une et une seule particule pour atteindre la meilleur précision possible lors du comptage.

4.4 Conclusion

➤ *Méthodes de détections ultra-sensible*

Un aperçu des méthodes commerciales de détection de particules a permis de dégager les caractéristiques de ces techniques. Nous avons pu voir que la plupart d'entre elles permettaient de détecter de très faibles quantités de particules, jusqu'à 0,1 part/mL, et ce pour des nano et micro objets. Toutefois la grande majorité de ces méthodes reste essentiellement adaptée aux particules dispersées dans l'air. Il a été montré que les méthodes applicables aux suspensions colloïdales en étaient encore au stade expérimental.

L'utilisation de la CFA comme technique de détection a alors été proposée. Nous avons vu que sa mise en place reposait sur trois étapes clefs, la préparation de la suspension, l'assemblage et finalement le comptage. Afin de s'assurer du potentiel de cette technique, un calcul théorique a été effectué. Ce dernier a montré que cette méthode pouvait atteindre des sensibilités records de l'ordre de quelques milliers de particules par millilitre, équivalent à l'atto-molaire dans le cas de molécules.

➤ *Validation du concept*

Nous avons alors tenté de démontrer qu'il était possible d'utiliser la CFA comme méthode de détection. Pour cela l'objectif a été de montrer que le taux de remplissage des motifs d'assemblage dépendait de la concentration de la suspension colloïdale employée. Ainsi en connaissant le premier paramètre il serait possible de calculer le second. Les nanoparticules d'or de 100 nm ont alors été choisies comme particules modèles, pour être assemblées sur des réseaux de motifs pouvant contenir de 1 à 7 colloïdes.

Choix des paramètres d'assemblage. La première étape a consisté à optimiser le couple de paramètres température/débit de façon à obtenir le taux de remplissage le plus élevé sur l'ensemble de la puce d'assemblage. Une température de 55°C et un débit d'aspiration de 80 mL/min ont alors été déterminés après avoir mesuré un taux de remplissage de 85%.

Effets liés au substrat. Nous avons ensuite évalué l'influence de la surface des motifs d'assemblage. Nous avons montré que l'augmentation de la taille des motifs engendrait une variation exponentielle de l'efficacité de l'assemblage, avec des valeurs atteignant 100% pour les plus grands motifs. Une valeur idéale, correspondant au taux de remplissage du plus grand motifs pouvant contenir une seule particule de 100 nm, a alors été calculé à 84%. Afin d'améliorer cette valeur, la distance entre les premiers motifs d'assemblage et la ligne triple a été optimisée. Il a été montré que plus cette distance était élevée et plus la pré-concentration de la ligne triple était efficace, résultant ainsi en un assemblage de meilleure qualité. Avec une distance front/motifs de 2,8 mm le taux de remplissage d'un réseau idéal a pu atteindre 98,3%.

Étalonnage de la méthode de détection. Après avoir optimisé les différents paramètres, nous avons cherché à étalonner notre méthode de détection, c'est-à-dire à déterminer la dépendance entre le taux de remplissage et la concentration de la suspension assemblée. Pour cela quatre concentrations ont été testées, la suspension mère à $5,6 \cdot 10^9$ part/mL et trois dilutions par 10, 100 et 1000. Les résultats des assemblages ont montré que la méthode était belle et bien très sensible aux variations de concentration. Ainsi une décroissance du taux de

remplissage a été observée au fur et à mesure que la concentration a été réduite. Les variations de concentration sur quatre ordres de grandeur ont résulté en des taux de remplissage allant de 98,3% à 2,3% pour un réseau idéal. Finalement nous avons montré qu'à l'heure actuelle la limite de détection était fixée à environ 10^6 part/mL pour des réseaux de 144 motifs, mais qu'elle pouvait être très largement améliorée en augmentant le nombre de motifs à un million.

➤ **Extension du concept**

Pour terminer nous avons étudié le comportement du taux de remplissage vis à vis d'une suspension colloïdale contenant plusieurs entités différentes. Pour cela une suspension contenant un mélange de particules d'or et de polystyrène de 100 nm a été préparée avec un ratio de 1 :1 en concentration. Après avoir assemblé ces particules le taux de remplissage global a été mesuré. Les résultats ont montré que la présence des particules de polystyrène engendrait une chute du taux de remplissage global par rapport à une suspension contenant uniquement de l'or. En revanche le taux de présence des particules d'or et de polystyrène s'est révélé être le même, indiquant ainsi qu'il était possible de retrouver le rapport de concentration entre ces deux types de particules dans la suspension colloïdale.

Conclusions et perspectives

Ces travaux de thèse avaient pour objectif de mettre en oeuvre la méthode d'assemblage capillaire développée au laboratoire afin de réaliser la structuration de nanoparticules en trois dimensions, puis d'étudier les propriétés de ces objets d'un point de vue de l'optique.

Le choix des briques de bases des structures 3D s'est porté sur deux types de matériaux, l'or et le polystyrène. Dans les deux cas le choix a été déterminé par les propriétés originales que ces matériaux proposent lorsqu'ils sont présents sous formes de nano ou microparticules. À cette échelle de taille les propriétés optiques des nanoparticules métalliques sont gouvernées par les plasmons qui induisent une signature spectrale unique ainsi qu'une exaltation du champ électromagnétique autour des particules. Les sphères diélectriques sont quant à elles transparentes aux longueurs d'onde du visible, leur permettant de diffuser la lumière de molécules fluorescences encapsulées dans leur matrice.

La première partie de ces travaux a été consacrée à la mise au point d'un protocole de fabrication d'architectures 3D à base de nanoparticules. Deux approches ont alors été proposées. La première s'est focalisée sur la réalisation d'architectures à base de nanoparticules d'or de 100 nm de diamètre. Ces structures métalliques ont été obtenues à la suite d'étapes de lithographie d'une résine sur substrat rigide, d'assemblage des particules et finalement de retrait de la résine. Ainsi des objets de forme modulable, tels que des cercles, des carrés, des triangles ou des étoiles ont pu être fabriqués. Leur dimensions ont également pu être ajustées afin de réaliser des architectures de volume micrométrique variable, contenant jusqu'à plusieurs milliers de particules, et permettre ainsi le passage d'objets 2D à 3D.

La seconde approche a consisté à adapter le protocole développé pour les colloïdes d'or aux particules diélectriques fluorescentes. Dans ce cas précis le défi était de pouvoir assembler les particules de trois couleurs, bleue, vertes et rouges, sur un substrat souple tel que le PDMS pour ensuite transférer les structures colloïdales sur un substrat vierge par micro-tampage. Les résultats obtenus ont alors montré qu'il était possible de fabriquer et transférer plusieurs dizaines de milliers de structures micrométriques sur un substrat en silicium, sans altérer leur intégrité. Deux géométries de structures ont été réalisées, des triangles et des carrés, toutes deux composées de plusieurs milliers de particules de polystyrène de 100 nm de diamètre.

Après avoir réalisé les structures métalliques, les propriétés optiques de ces architectures ont été déterminées au laboratoire à l'aide d'un banc de spectroscopie de diffusion ainsi qu'au CEMES par des mesures de luminescence à deux photons. De plus des simulations numériques ont été effectuées afin de compléter les données expérimentales. L'ensemble de ces résultats ont révélé que la réponse optique en champ lointain des architectures 3D à base de nanoparticules d'or de 100 nm était caractérisée par un pic large centré sur 750 nm. Les cartographies de champ proche ont alors montré que ce pic était dû au couplage plasmonique entre les particules métalliques. La faible influence de la forme et de la taille des architectures sur la position de ce pic plasmon a ensuite été montré. En revanche l'intensité de diffusion

a été reliée à la section des structures (et donc à leur volume) par une loi proportionnelle. Finalement les mesures de TPL ont montré que la répartition du champ autour des structures était fortement dépendante de la géométrie des objets et qu'elle pouvait être modulée en jouant sur la polarisation du faisceau incident.

Pour ce qui est des structures à base de particules diélectriques, une étape préliminaire a consisté à étudier les nanoparticules sous forme de goutte évaporées sur des lamelles de verre afin de connaître les propriétés optiques des fluorophores qu'elles contenaient. Pour cela, les signatures spectrales et chromatiques des mélanges contenant une, deux ou trois couleurs de particules ont été mesurées. Les résultats obtenus ont montré qu'il était possible de contrôler finement la couleur émise par de tels mélanges, afin d'obtenir une émission de couleur blanche de très grande pureté. Cette étude a alors permis de définir un ratio idéal de particules R :G :B afin de réaliser l'assemblage des structures colloïdales 3D. Après assemblage ces émetteurs locaux ont été caractérisés optiquement et ont révélé une grande reproductibilité spectrale sur plus d'une cinquantaine d'objets ainsi qu'une très grande qualité chromatique (x ; y = 0,34; 0,33) proche de celle du blanc pur.

Finalement une approche tout à fait originale a été proposée concernant l'utilisation de l'assemblage par forces de capillarité. Jusqu'à présent cette technique avait toujours été utilisée dans le but de fabriquer des structures à base de nano et microparticules colloïdales. Or nous avons montré que le simple fait de pouvoir assembler une particule sur une surface pouvait être considéré comme un moyen détourné de prouver sa présence en suspension. L'utilisation de cette méthode comme outil de détection ultra-sensible a alors été proposée. Après avoir optimisé les paramètres d'assemblage, tels que la température, le débit d'aspiration et la distance entre la ligne triple et les motifs nous avons obtenu des taux de remplissage de l'ordre de 98% pour des particules uniques. Nous avons alors montré que cette efficacité de piégeage était directement liée à la concentration initiale de particules dans la suspension. Les expériences réalisées avec des concentrations variant sur quatre ordres de grandeurs ont révélé des résultats très distincts les uns des autres, prouvant ainsi que cette méthode était très sensible aux faibles variations et qu'elle pouvait par conséquent être utilisée comme méthode de détection.

La courbe ayant été présentée en chapitre d'introduction et donnant le volume des structures colloïdales fabriquées par rapport au volume des particules utilisées, peut alors être complétée à l'aide des données obtenues durant cette thèse (présentes ou non dans ce manuscrit). Ainsi on peut voir sur la figure 4.18 que ces travaux auront également permis d'élargir le panel de structures qu'il est possible de fabriquer avec notre technique d'assemblage. Ces résultats renforcent de nouveau le fait que les méthodes d'assemblage par forces de capillarité sont les plus adaptées à la fabrication de structure à base de nano/microparticules.

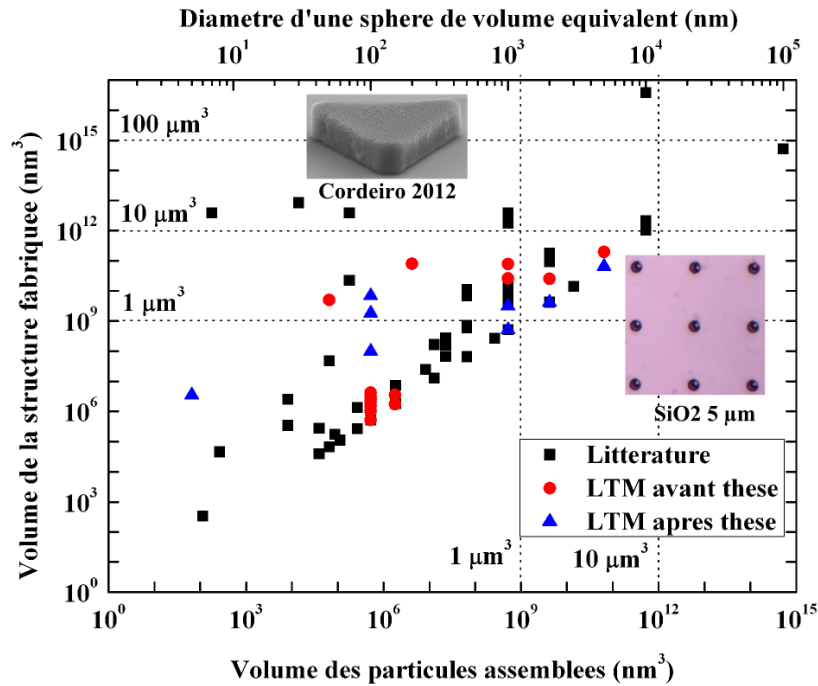


FIGURE 4.18 – Graphique présentant le volume des structures colloïdales discrètes fabriquées avant et après la thèse par la méthode d’assemblage développée au LTM, en fonction du volume des objets utilisés. Comparaison avec les données de la littérature.

Perspective 1 : Assemblage hétérogène metallo-diélectrique Notre procédé de fabrication de structures 3D métalliques a montré sa grande versatilité en terme de dimensions et de forme d’objets réalisés. Toutefois certains défauts de remplissage peuvent apparaître lorsque la concentration en particules n’est pas optimale. On peut alors imaginer tirer partie de la forme engendrée par ce défaut afin de réaliser des structures hybrides. Ainsi en procédant à un premier assemblage à partir de nanoparticules d’or de 100 nm, suivi d’un second assemblage avec de particules de nature différente, les premières structures hybrides ont pu être obtenues. La figure 4.19(a) montre qu’il est possible de mélanger des particules de nature différentes et donc de travailler sur l’ingénierie de la fonction diélectrique des structures, mais également de mélanger différentes tailles de particules (figure 4.19(b)) afin de tirer partie des propriétés optiques présentes aux deux échelles. Le premier exemple pourrait s’insérer dans le domaine des métamatériaux, tandis que le second pourrait permettre de coupler les modes de galerie de particules diélectriques aux plasmons des particules métalliques et ainsi donner naissance à de nouvelles propriétés.

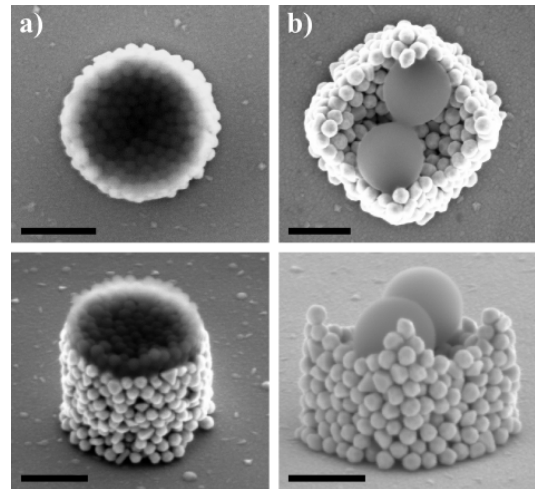


FIGURE 4.19 – Images MEB en vue de dessus et de côté de structures 3D hybrides à base de particules d’or de 100 et de particules polystyrène de 100 nm (a) et de 500 nm (b). Barre d’échelle : 500 nm.

Perspective 2 : Stabilisation des émetteurs polychromatiques Le procédé de fabrication des structures colloïdales 3D à base de nanoparticules diélectriques a permis de mettre au point des sources locales de taille micrométrique. L'étude de leurs propriétés optiques a montré qu'il était possible d'obtenir une lumière polychromatique d'une grande pureté. Toutefois la stabilité temporelle de ces objets n'a pas été abordée car elle reste encore un point à maîtriser. En effet comme le montrent les premières courbes de photostabilité obtenues avec des sources carrées de ratio R :G :B égale à 13 :10 :6 (figure 4.20), le temps de vie des émetteurs reste encore assez faible. Dans le cas présent, la fluorescence a décru de moitié après environ 15 min. De plus la décroissance n'est pas homogène entre les différents pics d'intensité, signe d'une variation de la couleur au cours du temps. Les phénomènes de photo-blanchiment étant principalement liés aux interactions avec l'oxygène de l'air on peut imaginer pallier à ce problème en encapsulant les émetteurs dans une fine couche de matériau transparent. Cette couche protectrice pourrait alors permettre de prémunir la dégradation des émetteurs tout en conservant leur propriétés optiques..

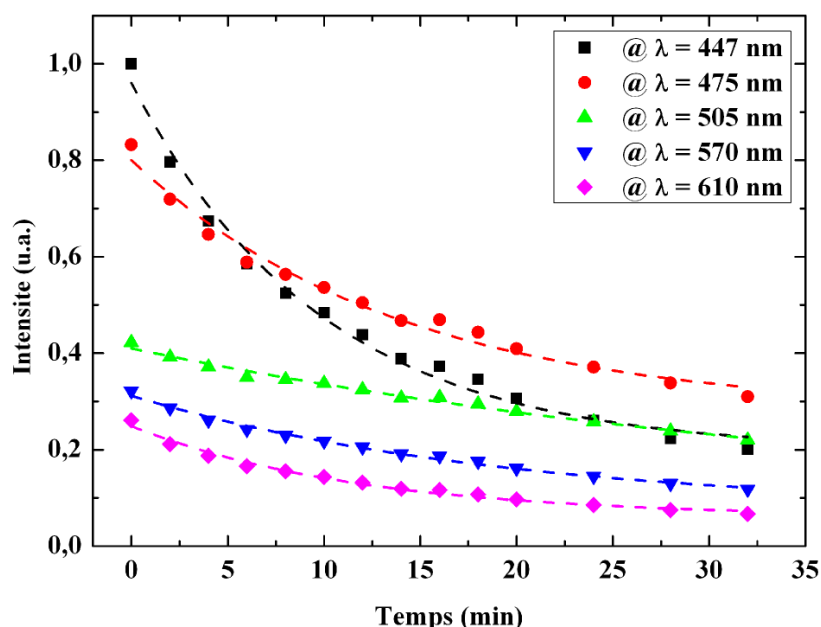


FIGURE 4.20 – Courbes de photo-blanchiment pour les 5 pics de fluorescence des émetteurs blancs fabriqués à partir d'un ratio R :G :B de 13 :10 :6.

Perspective 3 : De l'expérience de laboratoire à une solution commerciale

Enfin le dernier point concerne un aspect qui n'a pas été abordé dans ce manuscrit pour des raisons de confidentialité, mais qui a tenu une grande place durant la thèse. Cet aspect concerne le transfert d'innovation réalisé afin de développer une solution commerciale de notre système d'assemblage. En effet l'état de l'art des méthodes d'assemblage a montré que diverses techniques avaient été développées dans la littérature, toutefois le nombre de groupes de recherche ayant accès à ces technologies reste très restreint. De plus ce nombre est finalement très faible par rapport à la diversité des particules colloïdales existantes à l'heure actuelle. Face à cette problématique nous avons décidé de commercialiser un prototype afin de démocratiser cette méthode originale de fabrication. La démarche entreprise a principalement

portée sur la miniaturisation des composants clés de la CFA ainsi que sur le design d'un système compact et facile d'utilisation. La figure 4.21 montre les différentes étapes qui ont été nécessaires pour passer du banc expérimental au prototype commercialisable. Une maquette a été réalisée il y a environ un an, puis un premier prototype en début de troisième année de thèse et finalement la version actuelle récemment terminée.

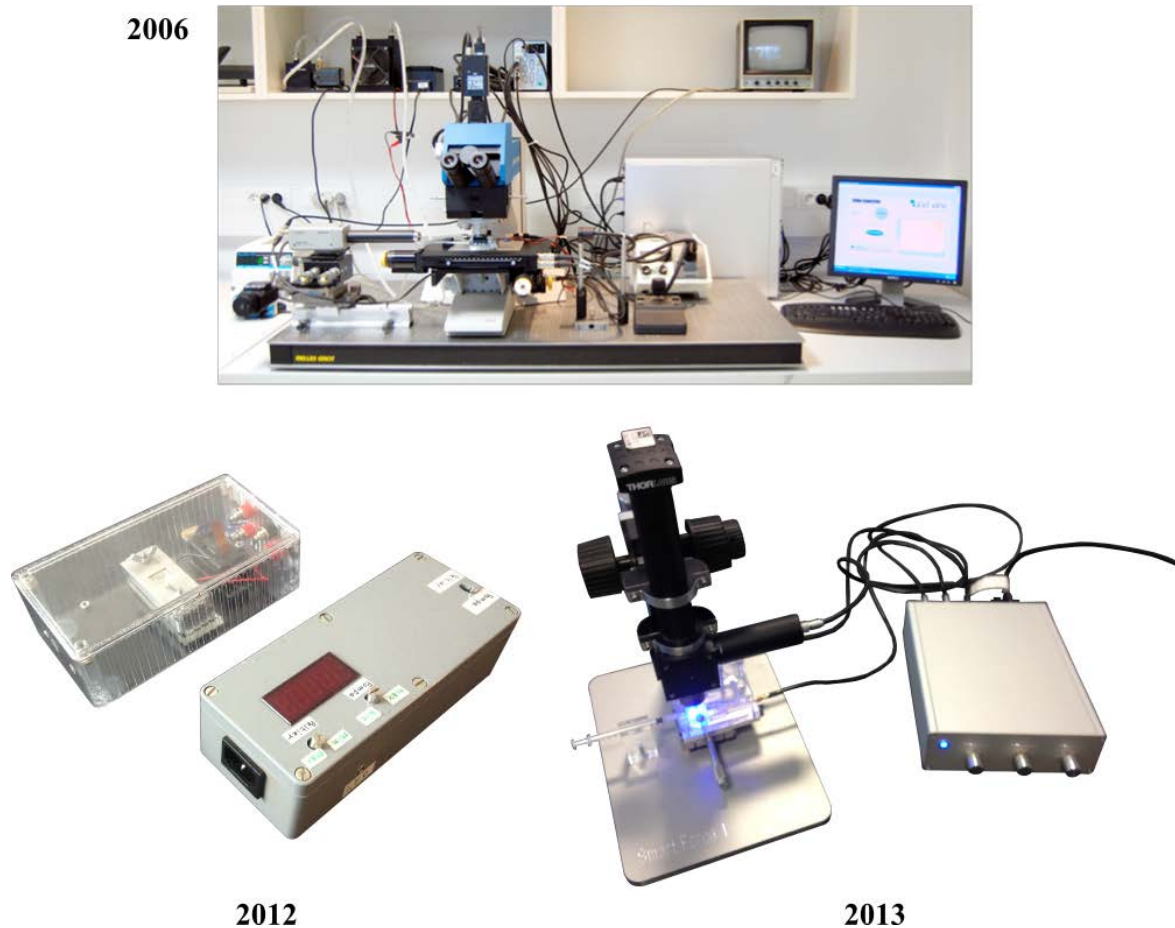


FIGURE 4.21 – Photographies des différentes évolutions de la technique d'assemblage par forces de capillarité développée au laboratoire. **2006** Banc d'assemblage originel. **2012** Maquette réalisée pour valider le concept de miniaturisation du procédé. **2013** Premier prototype réalisé de toutes pièces au laboratoire.

Publications

Ce travail a donné lieu aux publications et présentations orales suivantes :

Revues internationales

1. J. Cordeiro, O. Lecarme, G. Osvaldo Dias et D. Peyrade. *Three-dimensional capillary force assembly : Fabrication of white light emitters*. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, vol. 30, no. 6, pages 06F203-06F203-4, 2012.
2. J. Cordeiro, F. Funfschilling, O. Lecarme, G. Osvaldo Dias, E. Picard et D. Peyrade. *On-chip polychromatic visible light emitters obtained by 3D capillary force assembly*. **Microelectronic Engineering**, vol. 110, pages 414-417, 2013.
3. T. Jägeler-Hoheisel, J. Cordeiro, O. Lecarme, A. Cuche, C. Girard, E. Dujardin, D. Peyrade et A. Arbouet. *Plasmonic shaping in gold nanoparticle three-dimensional assemblies*. **The Journal of Physical Chemistry C**, vol. 117, no. 44, pages 23126-23132, 2013.

Présentations orales

1. J. Cordeiro, O. Lecarme, G. Osvaldo Dias et D. Peyrade. *3D capillary force assembly : Fabrication of a white light emitter*. The 56th International Conference on Electron, Ion, and Photon Beam Technology and Nanofabrication, 29 mai - 1 juin 2012, Waikoloa (Hawaii).
2. J. Cordeiro, O. Lecarme, G. Osvaldo Dias, E. Picard et D. Peyrade. *On-chip polychromatic visible light emitters obtained by 3D capillary force assembly*. The 38th International Conference on Micro and Nano Engineering, 16-20 septembre 2012, Toulouse (France).
3. J. Cordeiro, E. Picard, M. Zelsmann et D. Peyrade. *The Smart Force solution : "From the drop to the chip"*. Colloque ESIREM, 18 janvier 2013, Dijon (France).
4. J. Cordeiro, K. Berton, D. Picard, M. Zelsmann and D. Peyrade. *Smart Force : the micro-fluidic tool to explore your colloidal solution (self-assembly, ultrasensitive analysis...)* Bioinspired Methods and Applications, 4-6 février 2013, Tokyo (Japon).

Bibliographie

- [Acuna 2012] G. P. Acuna, F. M. Möller, P. Holzmeister, S. Beater, B. Lalkens et P. Tinnefeld. *Fluorescence Enhancement at Docking Sites of DNA-Directed Self-Assembled Nanoantennas*. Science, vol. 338, no. 6106, pages 506–510, 2012. [49](#)
- [AFSSET 2006] AFSSET. *Les Nanomatériaux : effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement*. 2006. [125](#), [126](#)
- [Alba 2013] Maria Alba, Nicolas Pazos-Perez, Belen Vaz, Pilar Formentin, Moritz Tebbe, Miguel A. Correa-Duarte, Pedro Granero, Josep Ferre-Borrull, Rosana Alvarez, Josep Pallares, Andreas Fery, Angel R. de Lera, Lluís F. Marsal et Ramon A. Alvarez-Puebla. *Macroscale Plasmonic Substrates for Highly Sensitive Surface-Enhanced Raman Scattering*. Angew. Chem. Int. Ed., vol. 52, no. 25, pages 6459–6463, 2013. [19](#)
- [Anger 2006] Pascal Anger, Palash Bharadwaj et Lukas Novotny. *Enhancement and Quenching of Single-Molecule Fluorescence*. Phys. Rev. Lett., vol. 96, page 113002, 2006. [49](#)
- [Arlett 2011] J.L. Arlett, E.B. Myers et M.L. Roukes. *Comparative advantages of mechanical biosensors*. Nature Nanotech., vol. 6, no. 4, pages 203–215, 2011. [126](#), [127](#)
- [Arpin 2011] Kevin A. Arpin, James H. Pikul, William P. King, Hongyou Fan et Paul V. Braun. *Template directed assembly of dynamic micellar nanoparticles*. Soft Matter, vol. 7, pages 10252–10257, 2011. [25](#)
- [Asbahi 2012] Mohamed Asbahi, Kevin T. P. Lim, Fuke Wang, Huigao Duan, Naganivetha Thiagarajah, Vivian Ng et Joel K. W. Yang. *Directed Self-Assembly of Densely Packed Gold Nanoparticles*. Langmuir, vol. 28, no. 49, pages 16782–16787, 2012. [15](#), [16](#)
- [Ashkin 1970] A. Ashkin. *Acceleration and Trapping of Particles by Radiation Pressure*. Phys. Rev. Lett., vol. 24, pages 156–159, 1970. [9](#)
- [Avnir 1985] David Avnir, Vered R. Kaufman et Renata Reisfeld. *Organic fluorescent dyes trapped in silica and silica-titania thin films by the sol-gel method. Photophysical, film and cage properties*. J. Non-Cryst. Solids, vol. 74, pages 395–406, 1985. [92](#)
- [Bae 2007] Changdeuck Bae, Jooho Moon, Hyunjung Shin, Jiyoung Kim et Myung M. Sung. *Fabrication of Monodisperse Asymmetric Colloidal Clusters by Using Contact Area Lithography (CAL)*. J. Am. Chem. Soc., vol. 129, no. 46, pages 14232–14239, 2007. [97](#)
- [Bao 2011] Huixin Bao, Wolfgang Peukert et Robin Klupp Taylor. *One-Pot Colloidal Synthesis of Plasmonic Patchy Particles*. Adv. Mater., vol. 23, no. 22-23, pages 2644–2649, 2011. [5](#)
- [Barrow 2012] Steven J. Barrow, Xingzhan Wei, Julia S. Baldauf, Alison M. Funston et Paul Mulvaney. *The surface plasmon modes of self-assembled gold nanocrystals*. Nature Commun., vol. 3, pages 1275–1283, 2012. [48](#), [71](#)
- [Barrow 2013] Steven J. Barrow, Alison M. Funston, Xingzhan Wei et Paul Mulvaney. *DNA-directed self-assembly and optical properties of discrete 1D, 2D and 3D plasmonic structures*. Nano Today, vol. 8, no. 2, pages 138–167, 2013. [71](#)

- [Beermann 2008] Jonas Beermann, Sergey M. Novikov, Thomas Søndergaard, Alexandra Boltasseva et Sergey I. Bozhevolnyi. *Two-photon mapping of localized field enhancements in thin nanostrip antennas*. Opt. Express, vol. 16, no. 22, pages 17302–17309, 2008. 81
- [Beroz 2012a] J. Beroz, M. Bedewy et A. J. Hart. *Direct-Write Self-Assembly of 3D Colloidal Microstructures*. In Solid-State Sensors, Actuators, and Microsystems Workshop, pages 393 – 396, 2012. 27
- [Beroz 2012b] Justin Beroz, Mostafa Bedewy, Michael Reinker, Vipul Chhajjer, Shorya Awtar et A. John Hart. *Four degree of freedom liquid dispenser for direct write capillary self-assembly with sub-nanoliter precision*. Rev. Sci. Instrum., vol. 83, no. 1, page 015104, 2012. 27
- [Beverluis 2003] Michael R. Beverluis, Alexandre Bouhelier et Lukas Novotny. *Continuum generation from single gold nanostructures through near-field mediated intraband transitions*. Phys. Rev. B, vol. 68, page 115433, 2003. 80
- [Bharadwaj 2007] Palash Bharadwaj, Pascal Anger et Lukas Novotny. *Nanoplasmonic enhancement of single-molecule fluorescence*. Nanotechnology, vol. 18, no. 4, page 044017, 2007. 49
- [Bloemendal 2006] D. Bloemendal, P. Ghenuche, R. Quidant, I.G. Cormack, P. Loza-Alvarez et G. Badenes. *Local Field Spectroscopy of Metal Dimers by TPL Microscopy*. Plasmonics, vol. 1, no. 1, pages 41–44, 2006. 81
- [Bouhelier 2005] A. Bouhelier, R. Bachelot, G. Lerondel, S. Kostcheev, P. Royer et G. P. Wiederrecht. *Surface Plasmon Characteristics of Tunable Photoluminescence in Single Gold Nanorods*. Phys. Rev. Lett., vol. 95, page 267405, 2005. 81
- [Boyd 1986] G. T. Boyd, Z. H. Yu et Y. R. Shen. *Photoinduced luminescence from the noble metals and its enhancement on roughened surfaces*. Phys. Rev. B, vol. 33, pages 7923–7936, 1986. 80
- [Camargo 2010] Pedro H.C. Camargo, Leslie Au, Matthew Rycenga, Weiyang Li et Younan Xia. *Measuring the SERS enhancement factors of dimers with different structures constructed from silver nanocubes*. Chem. Phys. Lett., vol. 484, no. 4 - 6, pages 304 – 308, 2010. 50
- [Chen 2011a] Aiqing Chen, A. Eugene DePrince, Arnaud Demortiere, Alexandra Joshi-Imre, Elena V. Shevchenko, Stephen K. Gray, Ulrich Welp et Vitalii K. Vlasko-Vlasov. *Self-Assembled Large Au Nanoparticle Arrays with Regular Hot Spots for SERS*. Small, vol. 7, no. 16, pages 2365–2371, 2011. 50
- [Chen 2011b] Hung-Ying Chen, Chieh-Lun He, Chun-Yuan Wang, Meng-Hsien Lin, Daisuke Mitsui, Miharuru Eguchi, Toshiharu Teranishi et Shangjr Gwo. *Far-Field Optical Imaging of a Linear Array of Coupled Gold Nanocubes : Direct Visualization of Dark Plasmon Propagating Modes*. ACS Nano, vol. 5, no. 10, pages 8223–8229, 2011. 51
- [Chen 2013a] Aiqing Chen, Ryan L. Miller, A. Eugene DePrince, Alexandra Joshi-Imre, Elena Shevchenko, Leonidas E. Ocola, Stephen K. Gray, Ulrich Welp et Vitalii K. Vlasko-Vlasov. *Plasmonic Amplifiers : Engineering Giant Light Enhancements by Tuning Resonances in Multiscale Plasmonic Nanostructures*. Small, vol. 9, no. 11, pages 1939–1946, 2013. 50

- [Chen 2013b] Jian Chen, Peitao Dong, Di Di, Chaoguang Wang, Haoxu Wang, Junfeng Wang et Xuezhong Wu. *Controllable fabrication of 2D colloidal-crystal films with polystyrene nanospheres of various diameters by spin-coating*. Appl. Surf. Sci., vol. 270, pages 6 – 15, 2013. [16](#), [17](#)
- [Chen 2013c] Tianhong Chen, Mahshid Pourmand, Amin Feizpour, Bradford Cushman et Björn M. Reinhard. *Tailoring Plasmon Coupling in Self-Assembled One-Dimensional Au Nanoparticle Chains through Simultaneous Control of Size and Gap Separation*. J. Phys. Chem. Lett., vol. 4, no. 13, pages 2147–2152, 2013. [48](#)
- [Choi 2010] Sun Choi, Stefano Stassi, Albert P. Pisano et Tarek I. Zohdi. *Coffee-Ring Effect-Based Three Dimensional Patterning of Micro/Nanoparticle Assembly with a Single Droplet*. Langmuir, vol. 26, no. 14, pages 11690–11698, 2010. [18](#), [19](#), [68](#)
- [Choi 2012] Sun Choi, Arash Jamshidi, Tae Joon Seok, Ming C. Wu, Tarek I. Zohdi et Albert P. Pisano. *Fast, High-Throughput Creation of Size-Tunable Micro/Nanoparticle Clusters via Evaporative Self-Assembly in Picoliter-Scale Droplets of Particle Suspension*. Langmuir, vol. 28, no. 6, pages 3102–3111, 2012. [20](#)
- [Cong 2003] Hailin Cong et Weixiao Cao. *Colloidal Crystallization Induced by Capillary Force*. Langmuir, vol. 19, no. 20, pages 8177–8181, 2003. [10](#), [11](#)
- [Cordeiro 2012] Julien Cordeiro, Olivier Lecarme, Guilherme Osvaldo Dias et David Peyrade. *Three-dimensional capillary force assembly : Fabrication of white light emitters*. J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 30, no. 6, page 06F203, 2012. [99](#)
- [Cordeiro 2013] Julien Cordeiro, Fabien Funfschilling, Olivier Lecarme, Guilherme Osvaldo Dias, Emmanuel Picard et David Peyrade. *On-chip polychromatic visible light emitters obtained by 3D capillary force assembly*. Microelectron. Eng., vol. 110, no. 0, pages 414 – 417, 2013. [99](#), [118](#)
- [Cui 2004] Yi Cui, Mikael T. Björk, J. Alexander Liddle, Carsten Sönnichsen, Benjamin Bousert et A. Paul Alivisatos. *Integration of Colloidal Nanocrystals into Lithographically Patterned Devices*. Nano Lett., vol. 4, no. 6, pages 1093–1098, 2004. [20](#), [21](#)
- [Dai 2012] Zhengfei Dai, Yue Li, Guotao Duan, Lichao Jia et Weiping Cai. *Phase Diagram, Design of Monolayer Binary Colloidal Crystals, and Their Fabrication Based on Ethanol-Assisted Self-Assembly at the Air/Water Interface*. ACS Nano, vol. 6, no. 8, pages 6706–6716, 2012. [15](#)
- [Dai 2013a] Qiu Dai, Yingyu Chen, Chi-Chun Liu, Charles T. Rettner, Bryan Holmdahl, Stacy Gleixner, Richard Chung, Jed W. Pitera, Joy Cheng et Alshakim Nelson. *Programmable Nanoparticle Ensembles via High-Throughput Directed Self-Assembly*. Langmuir, vol. 29, no. 11, pages 3567–3574, 2013. [25](#), [26](#)
- [Dai 2013b] Qiu Dai, Jane Frommer, David Berman, Kumar Virwani, Blake Davis, Joy Y. Cheng et Alshakim Nelson. *High-Throughput Directed Self-Assembly of Core-Shell Ferrimagnetic Nanoparticle Arrays*. Langmuir, vol. 29, no. 24, pages 7472–7477, 2013. [25](#), [26](#)
- [Darafsheh 2011] Arash Darafsheh, Amir Fardad, Nathaniel M. Fried, Andrew N. Antoszyk, Howard S. Ying et Vasily N. Astratov. *Contact focusing multimodal microprobes for ultraprecise laser tissue surgery*. Opt. Express, vol. 19, no. 4, pages 3440–3448, 2011. [52](#)

- [Denkov 1992] N. Denkov, O. Velev, P. Kralchevski, I. Ivanov, H. Yoshimura et K. Nagayama. *Mechanism of formation of two-dimensional crystals from latex particles on substrates*. Langmuir, vol. 8, no. 12, pages 3183–3190, 1992. [9](#), [10](#)
- [Di Meglio 2000] J. M. Di Meglio. Les états de la matière. Dunod, 2000. [6](#)
- [Dimitrov 1996] Antony S. Dimitrov et Kuniaki Nagayama. *Continuous Convective Assembly of Fine Particles into Two-Dimensional Arrays on Solid Surfaces*. Langmuir, vol. 12, no. 5, pages 1303–1311, 1996. [12](#), [13](#)
- [Dulkeith 2004] E. Dulkeith, T. Niedereichholz, T. A. Klar, J. Feldmann, G. von Plessen, D. I. Gittins, K. S. Mayya et F. Caruso. *Plasmon emission in photoexcited gold nanoparticles*. Phys. Rev. B, vol. 70, page 205424, 2004. [80](#)
- [Endo 2005] Tatsuro Endo, Kagan Kerman, Naoki Nagatani, Yuzuru Takamura et Eiichi Tamiya. *Label-Free Detection of Peptide Nucleic Acid-DNA Hybridization Using Localized Surface Plasmon Resonance Based Optical Biosensor*. Anal. Chem., vol. 77, no. 21, pages 6976–6984, 2005. PMID : 16255598. [48](#)
- [Englebienne 2001] Patrick Englebienne, Anne Van Hoonacker et Michel Verhas. *High-throughput screening using the surface plasmon resonance effect of colloidal gold nanoparticles*. Analyst, vol. 126, pages 1645–1651, 2001. [48](#)
- [Fan 2004] Fengqiu Fan et Kathleen J. Stebe. *Assembly of Colloidal Particles by Evaporation on Surfaces with Patterned Hydrophobicity*. Langmuir, vol. 20, no. 8, pages 3062–3067, 2004. [18](#)
- [Fan 2012] Jonathan A. Fan, Kui Bao, Li Sun, Jiming Bao, Vinothan N. Manoharan, Peter Nordlander et Federico Capasso. *Plasmonic Mode Engineering with Templated Self-Assembled Nanoclusters*. Nano Lett., vol. 12, no. 10, pages 5318–5324, 2012. [48](#)
- [Fedou 2013] J. Fedou, S. Viarbitskaya, R. Marty, J. Sharma, V. Paillard, E. Dujardin et A. Arbouet. *From patterned optical near-fields to high symmetry acoustic vibrations in gold crystalline platelets*. Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 15, pages 4205–4213, 2013. [81](#)
- [Fustin 2003] C.-A. Fustin, G. Glasser, H.W. Spiess et U. Jonas. *Site-Selective Growth of Colloidal Crystals with Photonic Properties on Chemically Patterned Surfaces*. Adv. Mater., vol. 15, no. 12, pages 1025–1028, 2003. [12](#), [13](#)
- [Gao 2004] Xiaohu Gao et Shuming Nie. *Quantum Dot-Encoded Mesoporous Beads with High Brightness and Uniformity : Rapid Readout Using Flow Cytometry*. Anal. Chem., vol. 76, no. 8, pages 2406–2410, 2004. [46](#)
- [Gates 1999] Byron Gates, Dong Qin et Younan Xia. *Assembly of Nanoparticles into Opaline Structures over Large Areas*. Adv. Mater., vol. 11, no. 6, pages 466–469, 1999. [11](#), [12](#)
- [Ghenuche 2008] Petru Ghenuche, Sudhir Cherukulappurath, Tim H. Taminiau, Niek F. van Hulst et Romain Quidant. *Spectroscopic Mode Mapping of Resonant Plasmon Nanoantennas*. Phys. Rev. Lett., vol. 101, page 116805, 2008. [81](#)
- [Gill 2011] Ron Gill et Eric C. Le Ru. *Fluorescence enhancement at hot-spots : the case of Ag nanoparticle aggregates*. Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 13, pages 16366–16372, 2011. [49](#)
- [Gill 2012] Ron Gill, Lijin Tian, Walter R. C. Somerville, Eric C. Le Ru, Herbert van Amerongen et Vinod Subramaniam. *Silver Nanoparticle Aggregates as Highly Efficient*

- Plasmonic Antennas for Fluorescence Enhancement.* J. Phys. Chem. C, vol. 116, no. 31, pages 16687–16693, 2012. 49
- [Girard 2010] Christian Girard, Erik Dujardin, Renaud Marty, Arnaud Arbouet et Gérard Colas des Francs. *Manipulating and squeezing the photon local density of states with plasmonic nanoparticle networks.* Phys. Rev. B, vol. 81, page 153412, 2010. 81
- [Gordon 2006] Michael J. Gordon et David Peyrade. *Separation of colloidal nanoparticles using capillary immersion forces.* Appl. Phys. Lett., vol. 89, no. 5, page 053112, 2006. 67
- [Grego 2005] Sonia Grego, Thomas W. Jarvis, Brian R. Stoner et Jay S. Lewis. *Template-Directed Assembly on an Ordered Microsphere Array.* Langmuir, vol. 21, no. 11, pages 4971–4975, 2005. 12
- [Gu 2002] Zhong-Ze Gu, Akira Fujishima et Osamu Sato. *Fabrication of High-Quality Opal Films with Controllable Thickness.* Chem. Mater., vol. 14, no. 2, pages 760–765, 2002. 13
- [Gupta 2011] Bakul Gupta, Will Rouesnel et J. Justin Gooding. *The Role of Oxygen in Synthesizing Monodisperse Silver Nanocubes.* Aust. J. Chem., vol. 64, no. 11, pages 1488–1493, 2011. 5
- [Hakanson 2008] U. Hakanson, M. Agio, S. Kuhn, L. Rogobete, T. Kalkbrenner et V. Sandoghdar. *Coupling of plasmonic nanoparticles to their environments in the context of van der Waals-Casimir interactions.* Phys. Rev. B, vol. 77, page 155408, 2008. 41
- [Henzie 2013] Joel Henzie, Sean C. Andrews, Xing Yi Ling, Zhiyong Li et Peidong Yang. *Oriented assembly of polyhedral plasmonic nanoparticle clusters.* Proc. Natl. Acad. Sci., vol. 110, no. 17, pages 6640–6645, 2013. 23, 24
- [Holzner 2011] Felix Holzner, Cyrill Kuemin, Philip Paul, James L. Hedrick, Heiko Wolf, Nicholas D. Spencer, Urs Duerig et Armin W. Knoll. *Directed Placement of Gold Nanorods Using a Removable Template for Guided Assembly.* Nano Lett., vol. 11, no. 9, pages 3957–3962, 2011. 23, 24
- [Honegger 2011a] T. Honegger, S. Sarla, O. Lecarme, K. Berton, A. Nicolas et D. Peyrade. *Selective grafting of proteins on Janus particles : Adsorption and covalent coupling strategies.* Microelectron. Eng., vol. 88, no. 8, pages 1852 – 1855, 2011. 5
- [Honegger 2011b] Thibault Honegger. *Electrocinétique tridimensionnelle de particules colloïdales en géométrie microfluidique et application à la manipulation de cellules.* PhD thesis, Université de Grenoble, 2011. 90, 140
- [Honegger 2013] Thibault Honegger et David Peyrade. *Moving pulsed dielectrophoresis.* Lab Chip, vol. 13, pages 1538–1545, 2013. 9
- [Hoppener 2012] Christiane Hoppener, Zachary J. Lapin, Palash Bharadwaj et Lukas Novotny. *Self-Similar Gold-Nanoparticle Antennas for a Cascaded Enhancement of the Optical Field.* Phys. Rev. Lett., vol. 109, page 017402, 2012. 49
- [Huang 2011] Youju Huang et Dong-Hwan Kim. *Synthesis and Self-Assembly of Highly Monodispersed Quasispherical Gold Nanoparticles.* Langmuir, vol. 27, no. 22, pages 13861–13867, 2011. 5
- [Hui 2008a] K N Hui, W Y Fu, W N Ng, C H Leung, P T Lai, K K Y Wong et H W Choi. *Polychromatic light-emitting diodes with a fluorescent nanosphere opal coating.* Nanotechnology, vol. 19, no. 35, page 355203, 2008. 54

- [Hui 2008b] K. N. Hui, P. T. Lai et H. W. Choi. *Spectral conversion with fluorescent microspheres for light emitting diodes*. Opt. Express, vol. 16, no. 1, pages 13–18, 2008. [53](#), [54](#)
- [Hutchens 2012] Thomas C. Hutchens, Arash Darafsheh, Amir Fardad, Andrew N. Antoszyk, Howard S. Ying, Vasily N. Astratov et Nathaniel M. Fried. *Characterization of novel microsphere chain fiber optic tips for potential use in ophthalmic laser surgery*. J. Biomed. Opt., vol. 17, no. 6, pages 068004–1–068004–7, 2012. [52](#)
- [Ilievski 2011] Filip Ilievski, Katherine A. Mirica, Audrey K. Ellerbee et George M. Whitesides. *Templated self-assembly in three dimensions using magnetic levitation*. Soft Matter, vol. 7, pages 9113–9118, 2011. [9](#)
- [Im 2003] Sang Hyuk Im, Mun Ho Kim et O Ok Park. *Thickness Control of Colloidal Crystals with a Substrate Dipped at a Tilted Angle into a Colloidal Suspension*. Chem. Mater., vol. 15, no. 9, pages 1797–1802, 2003. [11](#)
- [Imura 2005] Kohei Imura, Tetsuhiko Nagahara et Hiromi Okamoto. *Near-Field Two-Photon-Induced Photoluminescence from Single Gold Nanorods and Imaging of Plasmon Modes*. J. Phys. Chem. B, vol. 109, no. 27, pages 13214–13220, 2005. [80](#)
- [Imura 2006] Kohei Imura, Tetsuhiko Nagahara et Hiromi Okamoto. *Photoluminescence from gold nanoplates induced by near-field two-photon absorption*. Appl. Phys. Lett., vol. 88, no. 2, page 023104, 2006. [81](#)
- [Jablonski 1933] A. Jablonski. *Efficiency of Anti-Stokes Fluorescence in Dyes*. Nature, vol. 131, pages 839 – 840, 1933. [107](#)
- [Jageler-Hoheisel 2013] Till Jageler-Hoheisel, Julien Cordeiro, Olivier Lecarme, Aurelien Cuche, Christian Girard, Erik Dujardin, David Peyrade et Arnaud Arbouet. *Plasmonic Shaping in Gold Nanoparticle Three-Dimensional Assemblies*. The Journal of Physical Chemistry C, vol. 117, no. 44, pages 23126 – 23132, 2013. [82](#), [83](#), [84](#)
- [Jiang 2011] Lin Jiang, Yinghui Sun, Christoph Nowak, Asmorom Kibrom, Changji Zou, Jan Ma, Harald Fuchs, Shuzhou Li, Lifeng Chi et Xiaodong Chen. *Patterning of Plasmonic Nanoparticles into Multiplexed One-Dimensional Arrays Based on Spatially Modulated Electrostatic Potential*. ACS Nano, vol. 5, no. 10, pages 8288–8294, 2011. [21](#)
- [John 1987] Sajeev John. *Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices*. Phys. Rev. Lett., vol. 58, pages 2486–2489, Jun 1987. [109](#)
- [Kasarova 2007] Stefka Nikolova Kasarova, Nina Georgieva Sultanova, Christo Dimitrov Ivanov et Ivan Dechev Nikolov. *Analysis of the dispersion of optical plastic materials*. Opt. Mater., vol. 29, no. 11, pages 1481 – 1490, 2007. [44](#)
- [Kim 1996] Enoch Kim, Younan Xia et George M. Whitesides. *Two- and three-dimensional crystallization of polymeric microspheres by micromolding in capillaries*. Adv. Mater., vol. 8, no. 3, pages 245–247, 1996. [21](#), [22](#)
- [Kim 2005a] M. H. Kim, S. H. Im et O. O. Park. *Fabrication and Structural Analysis of Binary Colloidal Crystals with Two-Dimensional Superlattices*. Adv. Mater., vol. 17, no. 20, pages 2501–2505, 2005. [13](#)
- [Kim 2005b] M. H. Kim, S. H. Im et O. O. Park. *Rapid Fabrication of Two- and Three-Dimensional Colloidal Crystal Films via Confined Convective Assembly*. Adv. Funct. Mater., vol. 15, no. 8, pages 1329–1335, 2005. [13](#)

- [Kim 2013] Mi Ri Kim, Sang Hyuk Im, Young-Seok Kim et Kuk Young Cho. *Transferable Crack-Free Colloidal Crystals on an Elastomeric Matrix with Surface Relief*. Adv. Funct. Mater., 2013. 13
- [Kralchevsky 1994] Peter A. Kralchevsky et Kuniaki Nagayama. *Capillary forces between colloidal particles*. Langmuir, vol. 10, no. 1, pages 23–36, 1994. 7
- [Kraus 2005] T. Kraus, L. Malaquin, E. Delamarche, H. Schmid, N. D. Spencer et H. Wolf. *Closing the Gap Between Self-Assembly and Microsystems Using Self-Assembly, Transfer, and Integration of Particles*. Adv. Mater., vol. 17, no. 20, pages 2438–2442, 2005. 23, 24, 98
- [Kraus 2007] Tobias Kraus, Laurent Malaquin, Heinz Schmid, Walter Riess, Nicholas D. Spencer et Heiko Wolf. *Nanoparticle printing with single-particle resolution*. Nature Nanotech., vol. 2, no. 9, pages 570–576, 2007. 23, 24, 97
- [Kreibig 1995] Uwe Kreibig et Michael Volmer. Optical properties of metal clusters. Springer, 1995. 40
- [Ku 2013] Kang Hee Ku, Minsoo P. Kim, Kwanyeol Paek, Jae Man Shin, Sunhaeng Chung, Se Gyu Jang, Weon-Sik Chae, Gi-Ra Yi et Bumjoon J. Kim. *Multicolor Emission of Hybrid Block Copolymer-Quantum Dot Microspheres by Controlled Spatial Isolation of Quantum Dots*. Small, vol. 9, no. 16, pages 2667–2672, 2013. 90, 105
- [Kuemin 2011] Cyrill Kuemin, Richard Stutz, Nicholas D. Spencer et Heiko Wolf. *Precise Placement of Gold Nanorods by Capillary Assembly*. Langmuir, vol. 27, no. 10, pages 6305–6310, 2011. 23
- [Kuemin 2012] Cyrill Kuemin, Lea Nowack, Luisa Bozano, Nicholas D. Spencer et Heiko Wolf. *Oriented Assembly of Gold Nanorods on the Single-Particle Level*. Adv. Funct. Mater., vol. 22, no. 4, pages 702–708, 2012. 23, 24
- [Kumar 1993] Amit Kumar et George M. Whitesides. *Features of gold having micrometer to centimeter dimensions can be formed through a combination of stamping with an elastomeric stamp and an alkanethiol “ink” followed by chemical etching*. Appl. Phys. Lett., vol. 63, no. 14, pages 2002–2004, 1993. 97
- [Lecarme 2010] O. Lecarme, T. Pinedo Rivera, L. Arbez, T. Honegger, K. Berton et D. Peyrade. *Colloidal optical waveguides with integrated local light sources built by capillary force assembly*. In J. Vac. Sci. Technol. B, volume 28, pages C6O11–C6O15. AVS, 2010. 38, 52, 97
- [Lecarme 2011a] O. Lecarme. *Propriétés optiques de colloïdes assemblés : plasmonique et confinement diélectrique*. PhD thesis, Université de Grenoble, 2011. 32, 33, 36, 42, 45, 69, 70, 90, 91, 133
- [Lecarme 2011b] Olivier Lecarme, Tatiana Pinedo-Rivera, Kevin Berton, J. Berthier et David Peyrade. *Plasmonic coupling in nondipolar gold colloidal dimers*. Appl. Phys. Lett., vol. 98, no. 8, page 083122, 2011. 38, 43
- [Lee 2007] Seung Joon Lee, Zhiqiang Guan, Hongxing Xu et Martin Moskovits. *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and Nanogeometry : The Plasmonic Origin of SERS*. J. Phys. Chem. C, vol. 111, no. 49, pages 17985–17988, 2007. 50
- [Lee 2008] Min Jung Lee, Jinheung Kim et Youn Sang Kim. *Nanoparticle assembly into a patterned template by controlling the surface wettability*. Nanotechnology, vol. 19, no. 35, page 355301, 2008. 21

- [Lee 2012] Hun Lee, Linfeng Xu, Byungwook Ahn, Kangsun Lee et KwangW. Oh. *Continuous-flow in-droplet magnetic particle separation in a droplet-based microfluidic platform*. *Microfluidics and Nanofluidics*, vol. 13, no. 4, pages 613–623, 2012. 140
- [Lhoste 2011] Kevin Lhoste, Laurent Malaquin, Laurent Billot, Anne Marie Haghiri-Gosnet et Yong Chen. *Fabrication of high density gold nanoparticle arrays on glass for high sensitivity bio-detection*. *Microelectron. Eng.*, vol. 88, no. 8, pages 2474 – 2477, 2011. 97
- [Liao 2012] Jianhui Liao, Xinxing Li, Ying Wang, Chaoying Zhang, Jinling Sun, Chao Duan, Qing Chen et Lianmao Peng. *Patterned Close-Packed Nanoparticle Arrays with Controllable Dimensions and Precise Locations*. *Small*, vol. 8, no. 7, pages 991–996, 2012. 97
- [Liberman 2010] V. Liberman, C. Yilmaz, T. M. Bloomstein, S. Somu, Y. Echegoyen, A. Busnaina, S. G. Cann, K. E. Krohn, M. F. Marchant et M. Rothschild. *A Nanoparticle Convective Directed Assembly Process for the Fabrication of Periodic Surface Enhanced Raman Spectroscopy Substrates*. *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 38, pages 4298–4302, 2010. 50
- [Ling 2007] Xing Yi Ling, Laurent Malaquin, David N. Reinhoudt, Heiko Wolf et Jurriaan Huskens. *An in Situ Study of the Adsorption Behavior of Functionalized Particles on Self-Assembled Monolayers via Different Chemical Interactions*. *Langmuir*, vol. 23, no. 20, pages 9990–9999, 2007. 14
- [Liu 2013] Zhicheng Liu, Haiying Huang et Tianbai He. *Large-Area 2D Gold Nanorod Arrays Assembled on Block Copolymer Templates*. *Small*, vol. 9, no. 4, pages 505–510, 2013. 26
- [Lopez 1997] C. Lopez, Vazquez L., Meseguer F., Mayoral R., Ocana M. et Miguez H. *Photonic crystal made by close packing SiO₂ submicron spheres*. *Superlatt. Microstruct.*, vol. 22, no. 3, pages 399–404, 1997. 109
- [Lu 2007] Conghua Lu, Helmuth Mohwald et Andreas Fery. *A lithography-free method for directed colloidal crystal assembly based on wrinkling*. *Soft Matter*, vol. 3, pages 1530–1536, 2007. 24, 25
- [Luck 1963] Werner Luck, Manfred Klier et Hermann Wesslau. *Kristallisation Fiermolekularer Bausteine*. *Naturwissenschaften*, vol. 50, no. 14, pages 485–494, 1963. 109
- [Malaquin 2007] Laurent Malaquin, Tobias Kraus, Heinz Schmid, Emmanuel Delamarche et Heiko Wolf. *Controlled Particle Placement through Convective and Capillary Assembly*. *Langmuir*, vol. 23, no. 23, pages 11513–11521, 2007. 14, 23, 24
- [Martorell 1990] Jordi Martorell et N. M. Lawandy. *Observation of inhibited spontaneous emission in a periodic dielectric structure*. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 65, pages 1877–1880, 1990. 109
- [Maury 2005] P. Maury, M. Escalante, D. N. Reinhoudt et J. Huskens. *Directed Assembly of Nanoparticles onto Polymer-Imprinted or Chemically Patterned Templates Fabricated by Nanoimprint Lithography*. *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 22, pages 2718–2723, 2005. 24, 25
- [Mayer 2008] Kathryn M. Mayer, Seunghyun Lee, Hongwei Liao, Betty C. Rostro, Amaris Fuentes, Peter T. Scully, Colleen L. Nehl et Jason H. Hafner. *A Label-Free Immunoassay Based Upon Localized Surface Plasmon Resonance of Gold Nanorods*. *ACS Nano*, vol. 2, no. 4, pages 687–692, 2008. 48

- [Mayers 2000] B. T. Mayers, B. Gates et Y. Xia. *Crystallization of Mesoscopic Colloids into 3D Opaline Lattices in Packing Cells Fabricated by Replica Molding*. Adv. Mater., vol. 12, no. 21, pages 1629–1632, 2000. [11](#), [12](#)
- [Megens 1999] M. Megens, J. E. G. J. Wijnhoven, A. Lagendijk et W.L. Vos. *Fluorescence lifetimes and linewidths of dye in photonic crystals*. Phys. Rev. A., vol. 59, pages 4727–4731, 1999. [109](#)
- [Meijer 2012] Janne-Mieke Meijer, Fabian Hagemans, Laura Rossi, Dmytro V. Byelov, Sonja I.R. Castillo, Anatoly Snigirev, Irina Snigireva, Albert P. Philipse et Andrei V. Petukhov. *Self-Assembly of Colloidal Cubes via Vertical Deposition*. Langmuir, vol. 28, no. 20, pages 7631–7638, 2012. [11](#)
- [Micheletto 1995] R. Micheletto, H. Fukuda et M. Ohtsu. *A Simple Method for the Production of a Two-Dimensional, Ordered Array of Small Latex Particles*. Langmuir, vol. 11, no. 9, pages 3333–3336, 1995. [10](#)
- [Mie 1908] Gustav Mie. *Beitrage zur Optik truber Mediem, speziell kolloidaler Metallosungen*. Annalen der Physik, vol. 330, no. 3, pages 377–445, 1908. [40](#)
- [Mitsui 2008] Tadashi Mitsui, Yutaka Wakayama, Tsunenobu Onodera, Yosuke Takaya et Hidetoshi Oikawa. *Light Propagation within Colloidal Crystal Wire Fabricated by a Dewetting Process*. Nano Lett., vol. 8, no. 3, pages 853–858, 2008. [52](#)
- [Mitsui 2010] Tadashi Mitsui, Yutaka Wakayama, Tsunenobu Onodera, Takeru Hayashi, Naoki Ikeda, Yoshimasa Sugimoto, Tadashi Takamasu et Hidetoshi Oikawa. *Micro-demultiplexer of Coupled Resonator Optical Waveguide Fabricated by Microspheres*. Adv. Mater., vol. 22, no. 28, pages 3022–3026, 2010. [22](#), [23](#), [52](#)
- [Mitsui 2011] Tadashi Mitsui, Tsunenobu Onodera, Yutaka Wakayama, Takeru Hayashi, Naoki Ikeda, Yoshimasa Sugimoto, Tadashi Takamasu et Hidetoshi Oikawa. *Influence of micro-joints formed between spheres in coupled-resonator optical waveguide*. Opt. Express, vol. 19, no. 22, pages 22258–22267, 2011. [22](#)
- [Mu 2011] Xue Mu, ChuanLiu Wu, JinPing Lai, JianBin Chen, JinSheng Zheng, Chong Li et YiBing Zhao. *A facile and general approach for the synthesis of fluorescent silica nanoparticles doped with inert dyes*. Chinese Sci. Bull., vol. 56, no. 31, pages 3242–3246, 2011. [5](#), [46](#)
- [Nagayama 1996] Kuniaki Nagayama. *Two-dimensional self-assembly of colloids in thin liquid films*. Colloids Surf. A, vol. 109, no. 0, pages 363 – 374, 1996. [9](#), [10](#), [12](#)
- [Nair 2007] Rajesh V. Nair, R. Vijaya, Keiji Kuroda et Kazuaki Sakoda. *Emission studies on photonic crystals fabricated using dyed polystyrene colloids*. J. Appl. Phys., vol. 102, no. 12, pages 123106–123106–5, 2007. [109](#)
- [Nepomnyashchy 2002] A. A. Nepomnyashchy, M. G. Velarde et P. Colinet. *Interfacial phenomena and convection*. Boca Raton : London, 2002. [30](#)
- [Noguez 2007] Cecilia Noguez. *Surface Plasmons on Metal Nanoparticles : The Influence of Shape and Physical Environment*. J. Phys. Chem. C, vol. 111, no. 10, pages 3806–3819, 2007. [42](#)
- [Nowack 2007] Bernd Nowack et Thomas D. Bucheli. *Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment*. Environ. Pollut., vol. 150, no. 1, pages 5 – 22, 2007. [126](#)

- [Oh 2011] Jeong Rok Oh, Jung Ho Moon, Sungho Yoon, Chan Ryang Park et Young Rag Do. *Fabrication of wafer-scale polystyrene photonic crystal multilayers via the layer-by-layer scooping transfer technique*. J. Mater. Chem., vol. 21, pages 14167–14172, 2011. 15
- [Ozaki 2007] T. Ozaki, K. Sugano, T. Tsuchiya et O. Tabata. *Versatile method of sub-micro particle pattern formation using self-assembly and two-step transfer*. In Micro Electro Mechanical Systems, 2007. MEMS. IEEE 20th International Conference on, pages 353–356, 2007. 22, 23
- [Ozaki 2008] T. Ozaki, K. Sugano, T. Tsuchiya et O. Tabata. *Gold nanoparticle patterning by self-assembly and transfer for LSPR based sensing*. In Micro Electro Mechanical Systems, 2008. MEMS 2008. IEEE 21st International Conference on, pages 1048–1051, 2008. 22
- [Ozin 2001] G. A. Ozin et S. M. Yang. *The Race for the Photonic Chip : Colloidal Crystal Assembly in Silicon Wafers*. Adv. Funct. Mater., vol. 11, no. 2, pages 95–104, 2001. 16
- [Pamme 2004] Nicole Pamme et Andreas Manz. *On-Chip Free-Flow Magnetophoresis : Continuous Flow Separation of Magnetic Particles and Agglomerates*. Anal. Chem., vol. 76, no. 24, pages 7250–7256, 2004. PMID : 15595866. 140
- [Pazos-Perez 2010] Nicolas Pazos-Perez, Weihai Ni, Alexandra Schweikart, Ramon A. Alvarez-Puebla, Andreas Fery et Luis M. Liz-Marzan. *Highly uniform SERS substrates formed by wrinkle-confined drying of gold colloids*. Chem. Sci., vol. 1, pages 174–178, 2010. 22
- [Pazos-Perez 2012] Nicolas Pazos-Perez, Claudia Simone Wagner, Jose M. Romo-Herrera, Luis M. Liz-Marzán, F Javier García de Abajo, Alexander Wittenmann, Andreas Fery et Ramón A. Alvarez-Puebla. *Organized Plasmonic Clusters with High Coordination Number and Extraordinary Enhancement in Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)*. Angew. Chem. Int. Ed., vol. 51, no. 51, pages 12688–12693, 2012. 50, 71
- [Pendergraph 2013] Samuel A. Pendergraph, Jin Young Park, Nicholas R. Hendricks, Alfred J. Crosby et Kenneth R. Carter. *Facile Colloidal Lithography on Rough and Non-planar Surfaces for Asymmetric Patterning*. Small, 2013. 15, 16
- [Perez-Juste 2005] Jorge Perez-Juste, Isabel Pastoriza-Santos, Luis M. Liz-Marzan et Paul Mulvaney. *Gold nanorods : Synthesis, characterization and applications*. Coordination Chemistry Reviews, vol. 249, no. 17 - 18, pages 1870 – 1901, 2005. <ce :title>36th International Conference on Coordination Chemistry, Merida, Mexico, July 2004</ce :title>. 5
- [Pohl 1978] H. A. Pohl. *Dielectrophoresis : The behavior of neutral matter in nonuniform electric fields*. Cambridge University Press, 1978. 6, 9
- [Prevo 2004] Brian G. Prevo et Orlin D. Velev. *Controlled, Rapid Deposition of Structured Coatings from Micro- and Nanoparticle Suspensions*. Langmuir, vol. 20, no. 6, pages 2099–2107, 2004. 14
- [Rakic 1998] Aleksandar D. Rakic, Aleksandra B. Djuricic, Jovan M. Elazar et Marian L. Majewski. *Optical Properties of Metallic Films for Vertical-Cavity Optoelectronic Devices*. Appl. Opt., vol. 37, no. 22, pages 5271–5283, 1998. 41

- [Rang 2008] Matthias Rang, Andrew C. Jones, Fei Zhou, Zhi-Yuan Li, Benjamin J. Wiley, Younan Xia et Markus B. Raschke. *Optical Near-Field Mapping of Plasmonic Nanoprisms*. Nano Lett., vol. 8, no. 10, pages 3357–3363, 2008. 84
- [Reiss 2002] Peter Reiss, Joel Bleuse et Adam Pron. *Highly Luminescent CdSe/ZnSe Core/Shell Nanocrystals of Low Size Dispersion*. Nano Letters, vol. 2, no. 7, pages 781–784, 2002. 5
- [Renaut 2012] C. Renaut, J. Dellinger, B. Cluzel, T. Honegger, D. Peyrade, E. Picard, F. de Fornel et E. Hadji. *Assembly of microparticles by optical trapping with a photonic crystal nanocavity*. Appl. Phys. Lett., vol. 100, no. 10, page 101103, 2012. 9
- [Rivera 2008] T. Pinedo Rivera, O. Lecarme, J. Hartmann, E. Rossitto, K. Berton et D. Peyrade. *Assisted convective-capillary force assembly of gold colloids in a microfluidic cell : Plasmonic properties of deterministic nanostructures*. In J. Vac. Sci. Technol. B, volume 26, pages 2513–2519. AVS, 2008. 38
- [Rivera 2009a] T. Pinedo Rivera. *Assemblage convectif de colloïdes par forces de capillarité en milieu confiné : applications en plasmonique*. PhD thesis, Université Grenoble I - Joseph Fourier, 2009. 6, 7, 30, 35, 36, 132
- [Rivera 2009b] T. Pinedo Rivera, O. Lecarme, J. Hartmann, R.L. Inglebert et D. Peyrade. *Spectroscopic studies of plasmonic interactions in colloidal dimers fabricated by convective-capillary force assembly*. Microelectron. Eng., vol. 86, no. 4 - 6, pages 1089 – 1092, 2009. 31, 32
- [Sanchot 2012] Audrey Sanchot, Guillaume Baffou, Renaud Marty, Arnaud Arbouet, Romain Quidant, Christian Girard et Erik Dujardin. *Plasmonic Nanoparticle Networks for Light and Heat Concentration*. ACS Nano, vol. 6, no. 4, pages 3434–3440, 2012. 71, 81
- [Santhanam 2004] Venugopal Santhanam et Ronald P. Andres. *Microcontact Printing of Uniform Nanoparticle Arrays*. Nano Lett., vol. 4, no. 1, pages 41–44, 2004. 97
- [Schuck 2005] P. J. Schuck, D. P. Fromm, A. Sundaramurthy, G. S. Kino et W. E. Moerner. *Improving the Mismatch between Light and Nanoscale Objects with Gold Bowtie Nanoantennas*. Phys. Rev. Lett., vol. 94, page 017402, 2005. 81
- [Schweikart 2010] Alexandra Schweikart, Andrea Fortini, Alexander Wittemann, Matthias Schmidt et Andreas Fery. *Nanoparticle assembly by confinement in wrinkles : experiment and simulations*. Soft Matter, vol. 6, pages 5860–5863, 2010. 22
- [Sepulveda 2009] Borja Sepulveda, Paula C. Angelome, Laura M. Lechuga et Luis M. Liz-Marzan. *LSPR-based nanobiosensors*. Nano Today, vol. 4, no. 3, pages 244 – 251, 2009. 48
- [Sharma 2009] Vivek Sharma, Kyoungweon Park et Mohan Srinivasarao. *Shape separation of gold nanorods using centrifugation*. Proc. Natl. Acad. Sci., vol. 106, no. 13, pages 4981–4985, 2009. 140
- [Singh 2011a] Gurvinder Singh, Saju Pillai, Ayyoob Arpanaei et Peter Kingshott. *Highly Ordered Mixed Protein Patterns Over Large Areas from Self-Assembly of Binary Colloids*. Adv. Mater., vol. 23, no. 13, pages 1519–1523, 2011. 10
- [Singh 2011b] Gurvinder Singh, Saju Pillai, Ayyoob Arpanaei et Peter Kingshott. *Layer-by-Layer Growth of Multicomponent Colloidal Crystals Over Large Areas*. Adv. Funct. Mater., vol. 21, no. 13, pages 2556–2563, 2011. 10

- [Solis 2012] David Solis, Britain Willingham, Scott L. Nauert, Liane S. Slaughter, Jana Olson, Pattanawit Swanglap, Aniruddha Paul, Wei-Shun Chang et Stephan Link. *Electromagnetic Energy Transport in Nanoparticle Chains via Dark Plasmon Modes*. Nano Lett., vol. 12, no. 3, pages 1349–1353, 2012. 51
- [Solis 2013] David Solis, Aniruddha Paul, Wei-Shun Chang et Stephan Link. *Mechanistic Study of Bleach-Imaged Plasmon Propagation (BLIPP)*. J. Phys. Chem. B, vol. 117, no. 16, pages 4611–4617, 2013. 51
- [Son 2009] Jeong Gon Son, Wan Ki Bae, Huiman Kang, Paul F. Nealey et Kookheon Char. *Placement Control of Nanomaterial Arrays on the Surface-Reconstructed Block Copolymer Thin Films*. ACS Nano, vol. 3, no. 12, pages 3927–3934, 2009. 26
- [Stober 1968] Werner Stober, Arthur Fink et Ernst Bohn. *Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range*. J. Colloid Interface Sci., vol. 26, no. 1, pages 62 – 69, 1968. 46
- [Su 2013] Bin Su, Yuchen Wu, Yue Tang, Yi Chen, Wenlong Cheng et Lei Jiang. *Free-Standing 1D Assemblies of Plasmonic Nanoparticles*. Adv. Mater., vol. 25, no. 29, pages 3968–3972, 2013. 51
- [Sun 2002] Yujie Sun et Gilbert C. Walker. *Two-Dimensional Self-Assembly of Latex Particles in Wetting Films on Patterned Polymer Surfaces*. J. Phys. Chem. B, vol. 106, no. 9, pages 2217–2223, 2002. 18
- [Sun 2012] Zaicheng Sun, Feng Bai, Huimeng Wu, Daniel M. Boye et Hongyou Fan. *Monodisperse Fluorescent Organic/Inorganic Composite Nanoparticles : Tuning Full Color Spectrum*. Chem. Mater., vol. 24, no. 17, pages 3415–3419, 2012. 90
- [Teulle 2012] Alexandre Teulle, Renaud Marty, Sviatlana Viarbitskaya, Arnaud Arbouet, Erik Dujardin, Christian Girard et Gérard Colas des Francs. *Scanning optical microscopy modeling in nanoplasmonics*. J. Opt. Soc. Am. B, vol. 29, no. 9, pages 2431–2437, 2012. 82
- [Tong 1993] B. Y. Tong, P. K. John, Yung tang Zhu, Y. S. Liu, S. K. Wong et W. R. Ware. *Fluorescence-lifetime measurements in monodispersed suspensions of polystyrene particles*. J. Opt. Soc. Am. B, vol. 10, no. 2, pages 356–359, 1993. 92
- [Ullrich 2013] Simon Ullrich, Sebastian P. Scheeler, Claudia Pacholski, Joachim P. Spatz et Stefan Kuder. *Formation of Large 2D Arrays of Shape-Controlled Colloidal Nanoparticles at Variable Interparticle Distances*. Part. Part. Syst. Charact., vol. 30, no. 1, pages 102–108, 2013. 16, 17
- [Valanne 2009] Antti Valanne, Janne Suojanen, Jouko Peltonen, Tero Soukka, Pekka Hanninen et Harri Harma. *Multiple sized europium(III) chelate-dyed polystyrene particles as donors in FRET - an application for sensitive protein quantification utilizing competitive adsorption*. Analyst, vol. 134, pages 980–986, 2009. 107
- [Valeur 2004] Bernard Valeur. Invitation a la fluorescence moleculaire. 2004. 106
- [Valley 2013] Nicholas Valley, Nathan Greeneltch, Richard P. Van Duyne et George C. Schatz. *A Look at the Origin and Magnitude of the Chemical Contribution to the Enhancement Mechanism of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) : Theory and Experiment*. J. Phys. Chem. Lett., vol. 4, no. 16, pages 2599–2604, 2013. 50
- [Verhaegh 1994] Nynke A. M. Verhaegh et Alfons van Blaaderen. *Dispersions of Rhodamine-Labeled Silica Spheres : Synthesis, Characterization, and Fluorescence Confocal Scanning Laser Microscopy*. Langmuir, vol. 10, no. 5, pages 1427–1438, 1994. 46

- [Viarbitskaya 2013] Sviatlana Viarbitskaya, Alexandre Teulle, Renaud Marty, Jadab Sharma, Christian Girard, Arnaud Arbouet et Erik Dujardin. *Tailoring and imaging the plasmonic local density of states in crystalline nanoprisms*. *Nature Mater.*, vol. 12, no. 5, pages 426–432, 2013. 80, 81
- [Vogel 2011] Nicolas Vogel, Laurence de Viguerie, Ulrich Jonas, Clemens K. Weiss et Katharina Landfester. *Wafer-Scale Fabrication of Ordered Binary Colloidal Monolayers with Adjustable Stoichiometries*. *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, no. 16, pages 3064–3073, 2011. 15, 16
- [Vollmer 2008] Frank Vollmer et Stephen Arnold. *Whispering-gallery-mode biosensing : label-free detection down to single molecules*. *Nature Methods*, vol. 5, no. 7, pages 591–596, 2008. 45
- [Wang 2005] L. Wang et W. Tan. *Multicolor FRET Silica Nanoparticles by Single Wavelength Excitation*. *Nano Lett.*, vol. 6, no. 1, pages 84–88, 2005. 53, 54, 90, 91
- [Wang 2013] Tianyi Wang, David Halaney, Derek Ho, Marc D. Feldman et Thomas E. Milner. *Two-photon luminescence properties of gold nanorods*. *Biomed. Opt. Express*, vol. 4, no. 4, pages 584–595, 2013. 81
- [Xia 1999] Younan Xia, Byron Gates et Sang Hyun Park. *Fabrication of three-dimensional photonic crystals for use in the spectral region from ultraviolet to near-infrared*. *J. Lightwave Technol.*, vol. 17, no. 11, pages 1956–1962, 1999. 11, 12
- [Xia 2004a] D. Xia, A. Biswas, D. Li et S. R. J. Brueck. *Directed Self-Assembly of Silica Nanoparticles into Nanometer-Scale Patterned Surfaces Using Spin-Coating*. *Adv. Mater.*, vol. 16, no. 16, pages 1427–1432, 2004. 25, 26
- [Xia 2004b] Deying Xia et S. R. J. Brueck. *A Facile Approach to Directed Assembly of Patterns of Nanoparticles Using Interference Lithography and Spin Coating*. *Nano Lett.*, vol. 4, no. 7, pages 1295–1299, 2004. 25, 26
- [Xia 2005] Deying Xia et S. R. J. Brueck. *Fabrication of enclosed nanochannels using silica nanoparticles*. In *J. Vac. Sci. Technol. B*, volume 23, pages 2694–2699. AVS, 2005. 17
- [Xia 2008] Deying Xia, Jingyu Zhang, Xiang He et S. R. J. Brueck. *Fabrication of three-dimensional photonic crystal structures by interferometric lithography and nanoparticle self-assembly*. *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 7, page 071105, 2008. 17
- [Xu 2008] Wanling Xu et John Ketterson. *Assembly of ordered magnetic microsphere arrays*. *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 4, page 044701, 2008. 9
- [Yablonovitch 1987] Eli Yablonovitch. *Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics*. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58, pages 2059–2062, 1987. 109
- [Yabu 2013] Hiroshi Yabu. *Bottom-Up Approach to Creating Three-Dimensional Nanoring Arrays Composed of Au Nanoparticles*. *Langmuir*, vol. 29, no. 4, pages 1005–1009, 2013. 14
- [Yadav 2013] A. Yadav, R. De Angelis, M. Casalboni, F. De Matteis, P. Proposito, F. Nanni et I. Cacciotti. *Spectral properties of self-assembled polystyrene nanospheres photonic crystals doped with luminescent dyes*. *Opt. Mater.*, vol. 35, no. 8, pages 1538 – 1543, 2013. 109
- [Yan 2009] Bo Yan, Anupama Thubagere, W. Ranjith Premasiri, Lawrence D. Ziegler, Luca Dal Negro et Björn M. Reinhard. *Engineered SERS Substrates with Multiscale Signal*

- Enhancement : Nanoparticle Cluster Arrays*. ACS Nano, vol. 3, no. 5, pages 1190–1202, 2009. 50
- [Yan 2011a] Bo Yan, Svetlana V. Boriskina et Björn M. Reinhard. *Design and Implementation of Noble Metal Nanoparticle Cluster Arrays for Plasmon Enhanced Biosensing*. J. Phys. Chem. C, vol. 115, no. 50, pages 24437–24453, 2011. 71
- [Yan 2011b] Bo Yan, Svetlana V. Boriskina et Björn M. Reinhard. *Optimizing Gold Nanoparticle Cluster Configurations (n7) for Array Applications*. J. Phys. Chem. C, vol. 115, no. 11, pages 4578–4583, 2011. 48, 71
- [Yang 2002] S.M. Yang, H. Miguez et G.A. Ozin. *Opal Circuits of Light - Planarized Microphotonic Crystal Chips*. Adv. Funct. Mater., vol. 12, no. 6-7, pages 425–431, 2002. 20, 21
- [Yang 2010] Linglu Yang, Bo Yan, W. Ranjith Premasiri, Lawrence D. Ziegler, Luca Dal Negro et Björn M. Reinhard. *Engineering Nanoparticle Cluster Arrays for Bacterial Biosensing : The Role of the Building Block in Multiscale SERS Substrates*. Adv. Funct. Mater., vol. 20, no. 16, pages 2619–2628, 2010. 50
- [Yang 2011] Zongyin Yang, Jinyou Xu, Pan Wang, Xiujuan Zhuang, Anlian Pan et Limin Tong. *On-Nanowire Spatial Band Gap Design for White Light Emission*. Nano Lett., vol. 11, no. 11, pages 5085–5089, 2011. 90
- [Yang 2013] Gaoling Yang, Guangyuan Xu, Bingkun Chen, Shuangyang Zou, Ruibin Liu, Haizheng Zhong et Bingsuo Zou. *General Synthesis and White Light Emission of Diluted Magnetic Semiconductor Nanowires Using Single-Source Precursors*. Chem. Mater., vol. 25, no. 15, pages 3260–3266, 2013. 90
- [Yee 1966] K. Yee. *Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell's equations in isotropic media*. IEEE Transactions on Antennas and Propagation, vol. 14, pages 302–307, 1966. 71
- [Yin 2001a] Y. Yin et Y. Xia. *Self-Assembly of Monodispersed Spherical Colloids into Complex Aggregates with Well-Defined Sizes, Shapes, and Structures*. Adv. Mater., vol. 13, no. 4, pages 267–271, 2001. 22, 23
- [Yin 2001b] Yadong Yin, Yu Lu, Byron Gates et Younan Xia. *Template-Assisted Self-Assembly : A Practical Route to Complex Aggregates of Monodispersed Colloids with Well-Defined Sizes, Shapes, and Structures*. J. Am. Chem. Soc., vol. 123, no. 36, pages 8718–8729, 2001. 22, 23
- [Yin 2001c] Yadong Yin, Yu Lu et Younan Xia. *Assembly of monodispersed spherical colloids into one-dimensional aggregates characterized by well-controlled structures and lengths*. J. Mater. Chem., vol. 11, pages 987–989, 2001. 22, 23
- [Yin 2001d] Yadong Yin, Yu Lu et Younan Xia. *A Self-Assembly Approach to the Formation of Asymmetric Dimers from Monodispersed Spherical Colloids*. J. Am. Chem. Soc., vol. 123, no. 4, pages 771–772, 2001. 22
- [Yin 2003] Yadong Yin, Zhi-Yuan Li et Younan Xia. *Template-Directed Growth of (100)-Oriented Colloidal Crystals*. Langmuir, vol. 19, no. 3, pages 622–631, 2003. 12
- [Yuan 2012] Hsiangkuo Yuan, Christopher G Khoury, Hanjun Hwang, Christy M Wilson, Gerald A Grant et Tuan Vo-Dinh. *Gold nanostars : surfactant-free synthesis, 3D modelling, and two-photon photoluminescence imaging*. Nanotechnology, vol. 23, no. 7, page 075102, 2012. 5

-
- [Zhang 2009] Qi Zhang, Yan Han, Wei-Cai Wang, Lei Zhang et Jin Chang. *Preparation of fluorescent polystyrene microspheres by gradual solvent evaporation method*. Eur. Polym. J., vol. 45, no. 2, pages 550 – 556, 2009. [46](#)